

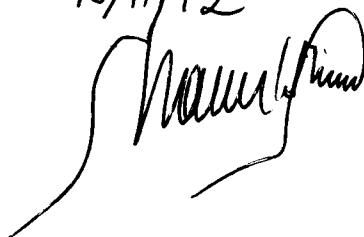
UMA CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DA OSMOSEDIMENTAÇÃO

Camilo Rodrigues Neto

Orientador: Mario Alberto Tenan

Este exemplar corresponde à redação
final da Tese defendida pelo aluno
Camilo Rodrigues Neto e aprovada
pela Comissão Julgadora

18/11/92



Tese apresentada ao Instituto de Física 'Gleb Wataghin'
da Universidade Estadual de Campinas como parte dos
requisitos à obtenção do título de Mestre em Física -
Maio de 1992.

UNIDADE	IF
N.º CHAMADA:	
T/UNICAMP/M	
R618C	
V.	
T. 10/10/18	18.383
PROD.	215.192
O	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
FRACO	28 100.000,00
DATA	07/04/93
H.º CPD	

m
T/1866 LF

CM 000 362 393.

*A meus pais, meus irmãos e à minha avó, pelo incentivo
e convívio.*

Esta crônica, para ter algum valor, tem de ser fiel à verdade. Tínhamos feito mais ou menos um quarto do filme e chegado ao deserto que fica na metade de todo projeto criativo. O deserto começa quando já se avançou demais para se poder desistir e ainda se está tão longe, que o fim é invisível e só pode ser avistado através de uma fé inabalável. Como eu conheço isso! ... Trabalhei demais para poder pô-lo de lado, mas o fim está tão distante quanto o arco-íris. Não há nada a fazer senão ir em frente ...

Pearl S. Buck, in **A Grande Travessia**.

Agradecimentos

Muitos foram os percalços para chegar ao final deste trabalho. Tornaram mais fácil a consecução deste objetivo um grande número de pessoas, dentre as quais destaco Giancarlo, Sieghard, Mario, Jony e Hyung Mi.

Uma palavra deve ser reservada também a todos os colegas do “Gueto”, aos importantes “Cafés da APGF” e às reuniões do “M.R.M.T.”.

RESUMO

Neste trabalho fazemos uma breve recapitulação da termodinâmica de não-equilíbrio, a partir da qual estudamos comparativamente os processos de sedimentação e osmosedimentação. Apresentamos um modelo termodinâmico para a osmosedimentação, basicamente as equações de transporte de massa e momento e suas condições de contorno e iniciais, tendo em vista o estudo da influência dos parâmetros característicos na velocidade de sedimentação. Resolvemos as equações diferenciais relevantes utilizando um método numérico de diferenças finitas, de onde obtemos 1) a descrição hidrodinâmica da circulação de fluido na cela de osmosedimentação e 2) a influência do coeficiente de difusão, da permeabilidade da membrana e da largura da cela na velocidade de sedimentação. Comparamos estes resultados com dados experimentais obtidos a partir da literatura especializada. Finalmente, apontamos as perspectivas de extensão do trabalho numérico e do modelo termodinâmico apresentado para a osmosedimentação.

Abstract

In this work, an analysis of the osmosedimentation process is presented in the framework of nonequilibrium thermodynamics. The purpose is to study the influence of the characteristic parameters of the system on the sedimentation rate. A brief review of the nonequilibrium thermodynamics is made, and for methodological reasons, the osmosedimentation processes are compared to the usual sedimentation ones. Based on the mass and momentum equations with the appropriate boundary and initial conditions, a model for the osmosedimentation process is proposed. By solving the differential equations with the help of a finite difference numerical method, it is possible to obtain (1) a hydrodynamic description of the fluid circulation in each half-cell and (2) some useful information on the influence of the diffusion coefficient, membrane permeability and cell width on the sedimentation rate. The numerical results are compared with the experimental data found in the literature. Finally, extensions of the numerical work as well as of the thermodynamic model for the osmosedimentation process in the cell are proposed in the concluding section.

Conteúdo

AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	iv
ABSTRACT	v
CONTEÚDO	vi
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivos	2
2 TERMODINÂMICA DE NÃO-EQUILÍBRIO	4
2.1 Leis de Conservação	5
2.1.1 Conservação da Massa	5
2.1.2 Conservação do Momento	6
2.1.3 Conservação da Energia	6
2.2 Equações para o Balanço de Entropia	8
2.3 Equações Fenomenológicas	9
2.4 Estados Estacionários e Critérios de Evolução	12
3 SEDIMENTAÇÃO E OSMOSSEDIMENTAÇÃO	13
3.1 Sedimentação	13
3.1.1 Equilíbrio de sedimentação-difusão	13
3.1.2 Equilíbrio de sedimentação-difusão em gradiente de densidade	15
3.1.3 Velocidade de sedimentação	15
3.1.4 Tempo para atingir o equilíbrio de sedimentação	15
3.2 Osmossedimentação	16
3.2.1 Equilíbrio de osmossedimentação	16
3.2.2 Tempo para atingir o equilíbrio de osmossedimentação	18
3.3 Modelo Proposto	20

4	CÁLCULO NUMÉRICO	25
4.1	Equações Adimensionais	25
4.2	Equações de Diferenças Finitas	27
5	RESULTADOS NUMÉRICOS	30
5.1	Dados Experimentais da Literatura	30
5.2	Resultados do Modelo – Discussão	36
5.2.1	Hidrodinâmica	36
5.2.2	Sedimentação	37
6	CONCLUSÃO	54
	APÊNDICE A – MÉTODOS DE SEPARAÇÃO	58
	APÊNDICE B – NOTAÇÃO TENSORIAL	58
	APÊNDICE C – REFERENCIAIS E FLUXOS	61
	APÊNDICE D – A CONDIÇÃO DE CONTORNO NO TOPO	64
	BIBLIOGRAFIA	66

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

Existem muitos métodos para fazer a separação de uma ou mais substâncias de uma mistura.

Uma definição possível para **separação** é [1]: *Separação é a condição hipotética para a qual existe o completo isolamento, em m regiões, de cada um dos m componentes químicos de uma mistura.* Diz-se *condição hipotética* porque freqüentemente não é possível a separação completa dos componentes. Além disso, muitas vezes, apenas se registra a quantidade e o tipo de uma parte deles.

Há muitas maneiras de se classificar os métodos de separação (Apêndice A). Um método de separação muito utilizado é o da *sedimentação*.

Métodos de sedimentação têm grande aplicação em laboratórios e indústrias químicas e bioquímicas. Alguns destes processos, como, por exemplo, a osmosedimentação¹, baseiam-se em processos convectivos que aceleram a sedimentação de soluto. A osmosedimentação permite a realização de muitas experiências de maneira mais simples do que outros métodos. Pode-se citar como exemplos: a determinação da massa molar de polímeros e partículas; a concentração de proteínas; o fracionamento de polímeros; e a concentração e fracionamento de partículas finas.

Dentre as vantagens deste método podemos citar:

1. utilização de equipamentos mais baratos, de alta capacidade e mais robustos, em vez de centrífugas de alta rotação;
2. condições mais favoráveis que evitam a degradação da amostra ou equipamento (evitando-se a exposição a reagentes agressivos, altas pressões ou altas taxas de cisalhamento).

¹ Utilizamos o termo *osmosedimentação* para processos realizados quer sob forças gravitacionais quer sob centrífugas, sendo especificado o caso quando necessário.

Algumas das dificuldades são:

1. baixa permeabilidade da membrana ao solvente;
2. modelamento incompleto da transferência de massa dentro da cela de osmosedimentação.

A atenção deste trabalho está orientada para o modelamento termodinâmico da osmosedimentação, item (2) acima.

Para entendermos qualitativamente o processo da osmosedimentação, consideremos a cela esquematizada na figura 1.1: um dos compartimentos contém uma mistura (fase α) e o outro, o solvente puro (fase β). Os compartimentos encontram-se separados por uma membrana semipermeável, pela qual apenas o solvente passa. No topo da cela, há a passagem de solvente da fase com menor concentração de soluto (fase β) para a fase com maior concentração (fase α) - é o fluxo osmótico de solvente. Entretanto, devido ao campo gravitacional ou centrífugo, o fluxo pode inverter-se no fundo da cela, i.e., passagem da fase com maior concentração de soluto (fase α) para a fase com menor concentração (fase β) - é o fluxo reverso osmótico de solvente [2,3].

Como resultado do fluxo de solvente através da membrana, estabelece-se uma circulação, do topo para o fundo no lado com solução (fase α), e do fundo para o topo no lado com solvente (fase β). Sendo a membrana impermeável ao soluto, o resultado líquido do processo é a diluição da solução na região superior da cela e sua concentração na região inferior². Este é o fenômeno denominado osmosedimentação que tem merecido atenção, em particular, de F.Galembeck e colaboradores, a partir de 1979 [2]-[15].

1.1 Objetivos

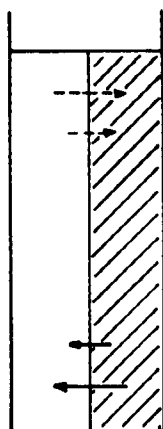
Os objetivos desta tese são:

1. a partir da termodinâmica de não-equilíbrio, equacionar para o sistema da figura 1.1, o fenômeno da osmosedimentação sob campo gravitacional ou centrífugo;
2. resolver por métodos numéricos o conjunto de equações diferenciais que surge da abordagem da termodinâmica de não-equilíbrio, para entender a dinâmica de evolução do sistema desde o estado inicial, investigando a influência dos parâmetros relevantes sobre a velocidade de sedimentação.

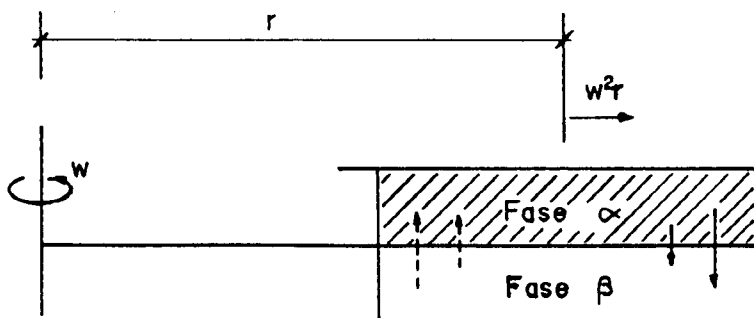
²A predominância dos fluxos convectivos no transporte de soluto é o que distingue a osmosedimentação da sedimentação convencional. Nesta última, o movimento de soluto se faz por fluxos difusivos, que, como veremos, são muito mais lentos.

a) sob gravidade

Fase β Fase α



b) sob centrifugação



—————> Fluxo reverso osmótico de solvente

-----> Fluxo osmótico de solvente

Figura 1.1: Esquema básico de uma cela de osmossedimentação: (a) sob gravidade, e (b) sob campo centrífugo. A parte hachurada da cela é preenchida com solução (fase α) e a não hachurada com solvente (fase β). A membrana é impermeável ao soluto e separa as fases α e β .

Capítulo 2

TERMODINÂMICA DE NÃO-EQUILÍBRIO

A termodinâmica de não-equilíbrio trata da descrição macroscópica de processos irreversíveis. A teoria dá um tratamento unificado aos estados estacionários e aos fenômenos de transporte em meios contínuos. Em termodinâmica de não-equilíbrio, estamos interessados em processos finitos e irreversíveis, em contraposição aos processos infinitesimais e reversíveis da termodinâmica de equilíbrio.

A termodinâmica de não-equilíbrio linear restringe-se a sistemas que podem ser tratados como meios contínuos e que podem ser considerados em equilíbrio local, isto é, supõe-se que se pode dividir o sistema, em estudo, em unidades suficientemente pequenas para que as propriedades termodinâmicas variem pouco em cada unidade, mas grandes o suficiente para que possam ser tratadas como subsistemas termodinâmicos macroscópicos em contato com suas vizinhanças.

Em contraste com a termodinâmica de equilíbrio, a termodinâmica de não-equilíbrio trata as variáveis termodinâmicas, tais como pressão, densidade, temperatura, energia interna e entropia, como variáveis de campo, i.e., como funções contínuas do espaço e do tempo. Deste modo, as equações podem, geralmente, ser formuladas na forma de equações locais.

Na seção 2.1, estabelecemos as equações diferenciais para as leis de conservação de massa, de momento e de energia, escritas em termos do fluxo difusivo, do tensor das tensões, do fluxo de calor e das forças termodinâmicas conjugadas.

Na seção 2.2, obtemos a equação diferencial para o balanço de entropia e a relacionamos com as equações de conservação através da equação de Gibbs, tomada sob a hipótese de equilíbrio local. Assim, estabelece-se, um conjunto de equações formado pelas leis de conservação, pela equação de balanço de entropia e pelas equações de estado, tendo os fluxos irreversíveis e as variáveis termodinâmicas como incógnitas.

Temos para este sistema mais incógnitas do que equações, e, portanto, o problema não pode ser resolvido para as condições iniciais e de fronteira dadas.

Na seção 2.3, apresentamos um conjunto de equações fenomenológicas lineares que relacionam os fluxos irreversíveis com as forças termodinâmicas, e.g., a lei de Fick para a difusão, a lei de Fourier para a condução térmica, a lei de Ohm para a condução elétrica e a lei de Newton para a viscosidade. Estas equações fenomenológicas, juntamente com as leis de conservação, a equação de balanço de entropia e as equações de estado, formam um conjunto completo de equações (diferenciais parciais não lineares e acopladas), no sentido de que temos tantas equações quanto incógnitas e que podem ser resolvidas para as variáveis termodinâmicas do sistema, dadas as condições iniciais e de fronteira. Discutimos ainda algumas relações entre os coeficientes das relações fenomenológicas lineares, e.g., as relações de Onsager e o teorema de Curie.

Na seção 2.4, discutimos os estados estacionários e critérios para a evolução do sistema.

2.1 Leis de Conservação

A termodinâmica é baseada em três leis fundamentais. A termodinâmica de não-equilíbrio é construída a partir das duas primeiras leis: a primeira lei da termodinâmica ou lei da conservação de energia e a segunda lei da termodinâmica ou lei da entropia [16].

Desejamos obter as leis de conservação de massa, momento e de energia numa formulação local, aplicável a um sistema cujas propriedades são funções contínuas do espaço e do tempo.

2.1.1 Conservação da Massa

Considere-se um sistema macroscópico, de volume V e delimitado por uma superfície Σ fixa. Seja o sistema constituído por $q + 1$ componentes, contidos num recipiente denominado doravante de “cela”. Admitamos também que ocorram $r + 1$ reações químicas.

A taxa de variação da massa do componente k no volume V , fixo no referencial da cela, é igual à soma algébrica do fluxo do componente k através da superfície Σ e da produção total de k nas reações químicas no interior de Σ :

$$\int^V \frac{\partial \rho_k}{\partial t} dV = - \int^\Sigma (\bar{J}_k)_c \cdot d\bar{\Sigma} + \sum_{j=0}^r \int^V \nu_{kj} \mathfrak{S}_j dV \quad (2.1)$$

onde $(\bar{J}_k)_c$ é o fluxo de massa do componente k em relação à cela; $d\bar{\Sigma}$ é voltado para o exterior da superfície; $\nu_{kj}\mathfrak{S}_j$ é a produção do componente k por unidade de volume na j -ésima reação química; ν_{kj} dividido pela massa molar é proporcional ao coeficiente estequiométrico do componente k na j -ésima reação química; e \mathfrak{S}_j é a velocidade de reação química da j -ésima reação.

Aplicando o teorema de Gauss, resulta:

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} = -\nabla \cdot (\bar{J}_k)_c + \sum_{j=0}^r \nu_{kj}\mathfrak{S}_j \quad (2.2)$$

Uma vez que a massa é conservada em cada reação química, temos:

$$\sum_{k=0}^q \nu_{kj} = 0 \quad j = 0, 1, \dots, r \quad (2.3)$$

Somando 2.2 sobre todos os componentes k e substituindo 2.3, obtemos a equação da continuidade (conservação da massa):

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla \cdot \rho \bar{v} \quad (2.4)$$

onde $\rho = \sum_{k=0}^q \rho_k$ é a densidade do sistema e \bar{v} é a velocidade do centro de massa.

2.1.2 Conservação do Momento

A taxa de variação do momento num elemento de volume V , fixo no referencial da cela, é igual à soma algébrica do fluxo de momento através da superfície Σ e da produção de momento devido às forças externas no interior de Σ [17]:

$$\int^V \frac{\partial \rho \bar{v}}{\partial t} dV = - \int^\Sigma \rho \bar{v} \bar{v} d\bar{\Sigma} - \int^\Sigma \bar{P} d\bar{\Sigma} + \int^V \rho \bar{F} dV \quad (2.5)$$

onde o primeiro termo do segundo membro¹ é o transporte de momento devido ao deslocamento geral do fluido, que é identificado como o transporte de momento por convecção, e o segundo é o transporte de momento devido às forças internas, também denominado transporte de momento por condução [17].

2.1.3 Conservação da Energia

Para obter uma equação de balanço para a energia total do sistema, teremos de definir o que entendemos por energia interna. Existem várias possibilidades, sendo a praticidade de uma ou outra em relação ao problema específico que determina qual se utilizará.

¹Para a definição da notação tensorial, veja o Apêndice B

Conservação da Energia Cinética

A taxa de variação da energia cinética específica num elemento de volume V , fixo no referencial da cela, é igual à soma algébrica do fluxo de energia cinética através da superfície Σ e da produção de energia no interior Σ devido às forças externas e internas:

$$\int^V \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{2} \rho \bar{v}^2 \right) dV = - \int^\Sigma \frac{1}{2} \rho \bar{v}^2 \bar{v} d\bar{\Sigma} - \int^\Sigma \bar{\mathbf{P}} \cdot \bar{\mathbf{v}} d\bar{\Sigma} + \int^V \bar{\mathbf{P}} : \nabla \bar{\mathbf{v}} dV + \int^V \sum_k \rho_k \bar{\mathbf{F}} \cdot \bar{\mathbf{v}} dV \quad (2.6)$$

onde o primeiro termo do segundo membro é o transporte de energia cinética devido ao deslocamento geral do fluido ou transporte de energia cinética por convecção, o segundo corresponde ao transporte de energia cinética por condução, o terceiro representa a conversão de energia cinética em energia interna e o quarto é a conversão de energia cinética em energia potencial.

Conservação da Energia Potencial

A taxa de variação da energia potencial específica num elemento de volume V fixo no referencial da cela – sob um campo de força conservativo, tal que, $\bar{\mathbf{F}}_k = \nabla \psi_k$, e independente do tempo – é igual à soma algébrica do fluxo de energia potencial através da superfície Σ e da produção de energia no interior de Σ devido às forças externas e internas:

$$\int^V \frac{\partial \rho \psi}{\partial t} dV = - \int^\Sigma \rho \psi d\bar{\Sigma} - \int^\Sigma \sum_k \psi_k J_k d\bar{\Sigma} - \int^V \sum_k \bar{\mathbf{J}}_k \cdot \bar{\mathbf{F}}_k dV - \int^V \sum_k \rho_k \bar{\mathbf{F}}_k \cdot \bar{\mathbf{v}} dV \quad (2.7)$$

onde $\bar{\mathbf{J}}_k$ é o fluxo de massa do componente k em relação ao centro de massa.

O primeiro termo do segundo membro é o transporte de energia potencial devido ao deslocamento geral do fluido ou transporte de energia potencial por convecção, o segundo corresponde ao transporte de energia potencial por condução, o terceiro representa a potência devido à conversão de energia potencial em energia interna e o quarto é a conversão de energia potencial em energia cinética.

Conservação da Energia Interna

Podemos definir a energia interna específica, u , através da relação para a energia total específica:

$$e = \frac{1}{2} \bar{v}^2 + \psi + u \quad (2.8)$$

onde ψ é a energia potencial específica e $\frac{\bar{v}^2}{2}$ é a energia cinética baricêntrica específica. A taxa de variação da energia total específica num elemento de volume V , fixo no

referencial da cela, é igual a menos o fluxo de energia total específica através da superfície:

$$\int^V \frac{\partial \rho e}{\partial t} dV = - \int^\Sigma (\bar{J}_e)_c d\bar{\Sigma} \quad (2.9)$$

Utilizando a eq.2.8 e substituindo as equações 2.6 e 2.7, obtemos a equação de balanço para a energia interna:

$$\int^V \frac{\partial \rho u}{\partial t} dV = - \int^\Sigma \rho u \bar{v} d\bar{\Sigma} - \int^\Sigma \bar{J}_q d\bar{\Sigma} - \int^V \bar{\bar{P}} : \nabla \bar{v} dV + \int^V \sum_k \bar{J}_k \cdot \bar{F}_k dV \quad (2.10)$$

Substituindo a equação da continuidade, eq.2.4, com $\bar{v} = \rho^{-1}$, a eq.2.10 fica:

$$\frac{du}{dt} = \frac{dq}{dt} - p \frac{d\bar{v}}{dt} - \bar{v} \bar{\bar{P}} : \nabla \bar{v} + \bar{v} \sum_{k=0}^q \bar{J}_k \cdot \bar{F}_k \quad (2.11)$$

que é a primeira lei da termodinâmica, onde escrevemos o tensor das tensões como $\bar{\bar{P}} = p \bar{\bar{U}} + \bar{\bar{\Pi}}$, com uma parte hidrostática, p , e outra tensorial, $\bar{\bar{\Pi}}$, sendo $\bar{\bar{U}}$ o tensor unidade.

2.2 Equações para o Balanço de Entropia

Em termodinâmica de processos irreversíveis, supõe-se que as variáveis de estado podem ser definidas localmente, embora o sistema como um todo não esteja em equilíbrio. A validade desta hipótese, dentro do domínio da termodinâmica de não-equilíbrio, i.e., de um ponto de vista macroscópico, só pode ser avaliada pelos resultados obtidos [17]. A taxa de variação da entropia num elemento de volume V , fixo no referencial da cela, é igual à soma algébrica do fluxo de entropia através da superfície Σ e da produção de entropia no interior de Σ , devido a processos dissipativos:

$$\int^V \frac{\partial \rho s}{\partial t} dV = - \int^\Sigma (\bar{J}_s)_c d\bar{\Sigma} + \int^V \sigma dV \quad (2.12)$$

onde σ é a produção local de entropia.

Da segunda lei da termodinâmica, temos que o segundo termo do segundo membro da eq.2.12 é sempre maior ou igual a zero.

Agora, admitamos que, embora o sistema como um todo não esteja em equilíbrio, pequenos elementos de massa estejam em equilíbrio local. Assim, a equação de Gibbs:

$$T ds = du + p d\bar{v} - \sum_{k=0}^q \mu_k dc_k \quad (2.13)$$

válida para sistemas em equilíbrio, pode ser utilizada para cada elemento de massa do sistema.

A equação de Gibbs pode ser expressa como:

$$T \frac{ds}{dt} = \frac{du}{dt} + p \frac{d\bar{v}}{dt} - \sum_{k=0}^q \mu_k \frac{dc_k}{dt} \quad (2.14)$$

Substituindo na equação acima a equação da continuidade, eq.2.2, e a equação para a primeira lei, eq.2.11, obtemos:

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\nabla \cdot \bar{J}_s + \sigma \quad (2.15)$$

O primeiro termo do segundo membro é o fluxo de entropia e fica dado por:

$$\bar{J}_s = \frac{\bar{J}_q - \sum_{k=0}^q \mu_k \bar{J}_k}{T} \quad (2.16)$$

O segundo termo do segundo membro é a produção de entropia e fica dada por:

$$\sigma = \frac{1}{T^2} \bar{J}_q \cdot \nabla T + \frac{1}{T} \sum_{k=0}^q \bar{J}_k \cdot (T \nabla \frac{\mu_k}{T} - \bar{F}_k) - \frac{1}{T} \bar{\Pi} : \nabla \bar{v} - \frac{1}{T} \sum_{j=0}^q A_j \mathfrak{S}_j \quad (2.17)$$

A equação para a produção de entropia tem uma forma bilinear, i.e., é a soma dos produtos de dois fatores: os fluxos multiplicados pelos gradientes das variáveis termodinâmicas intensivas e/ou forças externas e/ou a diferença de variáveis termodinâmicas (e.g., a afinidade química).

A eq.2.17 pode ser escrita como:

$$\sigma = \sum J \cdot X \quad (2.18)$$

onde J são os fluxos termodinâmicos generalizados e X são suas forças termodinâmicas conjugadas.

2.3 Equações Fenomenológicas

Da equação de balanço de entropia, eq.2.15, vimos que a produção de entropia, eq.2.17, pode ser escrita como o produto de fluxos termodinâmicos generalizados por suas forças conjugadas, eq.2.18. Embora a escolha do que é fluxo termodinâmico e o que é força seja essencialmente uma escolha de conveniência e não tenha efeito na interpretação física, é desejável ter um critério mais específico, se quisermos que estes conceitos sejam úteis [16].

Seja o sistema descrito localmente pelas variáveis termodinâmicas extensivas $\alpha_1, \dots, \alpha_n$. Os fluxos serão:

$$Y_i = \frac{d\alpha_i}{dt} \quad (2.19)$$

que podem ser pares ou ímpares sob reversão temporal.

Se o sistema é localmente descrito pela equação fundamental:

$$S = S(\alpha_1, \dots, \alpha_n) \quad (2.20)$$

as forças X_i são variáveis intensivas conjugadas a α_i :

$$X_i = \frac{\partial S}{\partial \alpha_i} \quad (2.21)$$

As equações fenomenológicas de que precisamos relacionam, em princípio, cada fluxo Y_i com todas as forças aplicadas:

$$Y_i = Y_i(X_1, \dots, X_n) \quad (2.22)$$

No equilíbrio não há forças externas desequilibradas, e os fluxos são nulos:

$$Y_i = Y_i(0, \dots, 0) = 0 \quad (2.23)$$

Para pequenos desvios do equilíbrio, propõe-se uma dependência linear entre os fluxos e as forças:

$$Y_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} X_k \quad (2.24)$$

onde os L_{ik} são coeficientes fenomenológicos constantes.

A eq.2.24 inclui como casos particulares, a lei de Fick para difusão, a lei de Ohm para condução elétrica, a lei de Fourier para condução de calor e a lei de Newton para a viscosidade.

Os coeficientes L_{ik} não são todos independentes [17], pois devem ser tais que a produção de entropia, eq.2.18, com as equações fenomenológicas, eq.2.24, seja sempre maior ou igual a zero:

$$\sigma = \sum_i X_i \cdot Y_i = \sum_{k,i} L_{ik} X_k \cdot X_i \geq 0 \quad (2.25)$$

Além disso, podemos escrever a matriz dos coeficientes $\overline{\overline{L}}$ como:

$$\overline{\overline{L}} = \overline{\overline{L}}^a + \overline{\overline{L}}^s \quad (2.26)$$

onde $\overline{\overline{L}}^a$ é sua parte anti-simétrica e $\overline{\overline{L}}^s$, sua parte simétrica. Assim, podemos adicionar uma parte anti-simétrica sem alterar a produção de entropia.

Temos ainda o princípio de Curie, o qual afirma que em meios isotrópicos, fluxos e forças de diferente caráter tensorial não se acoplam. Isto se deve às simetrias espaciais, [16].

Como consequência do princípio de Curie, a eq.2.18, fica:

$$\sigma = \sum_i X_i Y_i + \sum_j \overline{X}_j \cdot \overline{Y}_j + \sum_k \overline{\overline{X}}_k \cdot \overline{\overline{Y}}_k \quad (2.27)$$

com

$$\sum_i X_i Y_i \geq 0 \quad (2.28)$$

$$\sum_j \overline{X}_j \cdot \overline{Y}_j \geq 0 \quad (2.29)$$

$$\sum_k \overline{\overline{X}}_k \cdot \overline{\overline{Y}}_k \geq 0 \quad (2.30)$$

Finalmente, temos as simetrias por reversão temporal, pois as equações de movimento mecânicas e/ou quânticas são simétricas em relação ao tempo. Pode-se dizer que esta é a ligação entre as propriedades microscópicas e o teorema macroscópico de Onsager.

O teorema de Onsager para processos irreversíveis que ocorrem em campo magnético externo, num sistema rotativo e dependentes de parâmetros δ_i , ímpares sob reversão temporal, é:

$$L_{ik}(\overline{B}, \overline{\omega}, \delta_1, \dots, \delta_l) = \varepsilon_i \varepsilon_k L_{ki}(-\overline{B}, -\overline{\omega}, -\delta_1, \dots, -\delta_l) \quad (2.31)$$

onde $\varepsilon_i = +1$ se X_i é par e -1 se X_i é ímpar sob reversão temporal.

Na dedução do teorema de Onsager, supõe-se que tanto as forças X_i , como os fluxos Y_i , formam conjuntos linearmente independentes [20].

Nem sempre as forças termodinâmicas e/ou fluxos generalizados adotados são independentes ². No caso de o conjunto de fluxos (ou de forças) estar linearmente relacionado, as relações de Onsager também são válidas, mas há vínculos adicionais da forma:

$$\sum_{i=1}^I a_i L_{ij} = 0 \quad (2.32)$$

²No Apendice C fazemos uma breve discussão dos referenciais e sua influencia nas *relações fenomenológicas*.

É freqüente na termodinâmica de não-equilíbrio tomar as relações recíprocas de Onsager com validade universal [18] e suas aplicações se estendem da física [16] à biologia [19].

Pode ocorrer que as relações fenomenológicas não sejam lineares, o que leva ao interessante domínio da termodinâmica não linear [34].

2.4 Estados Estacionários e Critérios de Evolução

Estados estacionários são aqueles em que as variáveis do sistema são independentes do tempo. Assim, os estados estacionários podem ser tanto estados de equilíbrio como estados de não-equilíbrio. Estes diferem daqueles, porque os fluxos permanecem não nulos, e entropia continua a ser produzida. No equilíbrio, os fluxos são nulos, e não se produz entropia.

Os estados estacionários de não-equilíbrio não podem ser mantidos em sistemas adiabáticos, pois como não há trocas com o ambiente, a entropia produzida por processos irreversíveis não pode ser escoada. O único estado invariante de um sistema adiabático é o equilíbrio.

Na termodinâmica de não-equilíbrio, não existe um princípio geral que indique quando um sistema está num estado estacionário, entretanto: **a)** se são válidas as relações fenomenológicas lineares, eq.2.24; **b)** se as relações de Onsager têm a forma das eq.2.31; e **c)** se os coeficientes fenomenológicos são constantes, então o estado estacionário corresponde à mínima produção de entropia [17]. Vale lembrar que no equilíbrio a entropia é máxima.

Capítulo 3

SEDIMENTAÇÃO E OSMOSEDIMENTAÇÃO

3.1 Sedimentação

O processo de separação por sedimentação consiste em concentrar o soluto (ou solutos) de uma solução pela ação de um campo de força – gravitacional ou centrífugo. O movimento do centro de massa da mistura se faz, no processo puro, somente pela ação de forças difusivas.

Existe vasta literatura acerca de processos de sedimentação [20]–[22] e algum tratamento analítico de processos de osmosedimentação com geometria simplificada [2]–[15].

Nas próximas seções apresentamos a equação que descreve o estado de equilíbrio de sedimentação e algumas variantes desse método.

3.1.1 Equilíbrio de sedimentação-difusão

Desejamos uma equação para o equilíbrio de sedimentação. Desde logo, restringimos nossa discussão a sistemas binários (ou que possam ser tratados assim), eletricamente neutros e a temperatura constante [21]. Denotaremos por 0 o solvente e por 1 o soluto.

O potencial químico do soluto:

$$\bar{\mu}_1 = \mu_1(T, P, m_1) - \begin{cases} M_1 g r + cte & \text{sob gravidade} \\ \frac{M_1 \omega^2 r^2}{2} & \text{sob centrifugação} \end{cases} \quad (3.1)$$

deve ser constante no equilíbrio. Nesta equação, M_1 é a massa molar do soluto, g a aceleração da gravidade, ω a velocidade angular da cela de osmosedimentação, r

a distância do ponto considerado ao eixo de rotação e μ_1 é a componente do potencial químico que depende da temperatura, da pressão e da molalidade do soluto na solução.

Derivando com relação ao raio:

$$\frac{d\mu_1}{dr} = \begin{cases} M_1 g & \text{sob gravidade} \\ M_1 \omega^2 r & \text{sob centrifugação} \end{cases} \quad (3.2)$$

Da equação de balanço de momento, eq.2.5, no equilíbrio, temos:

$$\frac{dP}{dr} = \begin{cases} \rho g & \text{sob gravidade} \\ \rho \omega^2 r & \text{sob centrifugação} \end{cases} \quad (3.3)$$

O potencial químico do soluto pode ser escrito como função da pressão e da molalidade:

$$\frac{d\mu_1}{dr} = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P} \right)_{m_1} \frac{dP}{dr} + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial m_1} \right)_P \frac{dm_1}{dr} \quad (3.4)$$

Substituindo a eq.3.3 na eq.3.4, onde fizemos $\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P} \right)_{m_1} = M_1 \bar{v}_1$ e, finalmente, a equação resultante na eq.3.2 obtemos:

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial m_1} \right)_P \frac{dm_1}{dr} = M_1 (1 - \bar{v}_1 \rho) \begin{cases} g & \text{sob gravidade} \\ \omega^2 r & \text{sob centrifugação} \end{cases} \quad (3.5)$$

onde \bar{v}_1 é o volume específico parcial do soluto, ρ a densidade da solução e m_1 a molalidade do soluto na solução.

A eq.3.5 é completamente geral, tendo-se optado pela molalidade por esta ser independente da pressão e da temperatura. A partir dela, impondo condições específicas de cada situação, pode-se obter as expressões, correntes na literatura, que fornecem a massa molar do soluto e/ou o massa molar média e/ou o coeficiente de virial [13,14,20,21].

Outra relação importante, que se obtém a partir das relações fenomenológicas lineares, sob a hipótese de que a compressibilidade da solução é desprezível [20], é a equação para o fluxo de soluto em processos de sedimentação:

$$(J_1)_c = S_1 \rho_1 g - D_{01} \frac{\partial \rho_1}{\partial r} \quad (3.6)$$

com

$$S_1 = \frac{L_{11}}{\rho_1} (1 - \bar{v}_1 \rho) \quad D_{01} = L_{11} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \rho_1} \right)_{T,P} \quad (3.7)$$

onde S_1 é o coeficiente de sedimentação do soluto, D_{01} o coeficiente de difusão do soluto no solvente considerado e L_{11} o coeficiente fenomenológico linear. Ela nos permitirá comparar, na seção 3.2, o coeficiente de sedimentação dos processos tradicionais com os dos processos de osmossedimentação.

3.1.2 Equilíbrio de sedimentação-difusão em gradiente de densidade

Neste caso, o sistema contém, além do solvente e de um componente macromolecular de interesse, um sal. A sedimentação do último componente produz um gradiente de densidade na cela. Se as condições são apropriadamente escolhidas, a quantidade $(1 - \bar{v}_1\rho)$ do componente macromolecular será nula em algum ponto da cela e este componente estará, no equilíbrio, distribuído numa região estreita em torno deste ponto [20].

Experimentos deste tipo fornecem tanto a massa molar como o volume parcial específico do soluto.

3.1.3 Velocidade de sedimentação

Nos experimentos de velocidade de sedimentação, medem-se os coeficientes de sedimentação, com os quais, através da termodinâmica de não equilíbrio, é possível obter massas molares, distribuição de massas molares e tamanho e forma de moléculas [23].

Para os métodos de velocidade de sedimentação não há necessidade de se atingir o equilíbrio, sendo portanto os mais rápidos e utilizados. Entretanto, apresentam maiores dificuldades teóricas e requerem mais parâmetros termodinâmicos [20,21].

3.1.4 Tempo para atingir o equilíbrio de sedimentação

Apesar da clareza teórica que a abordagem da termodinâmica de não-equilíbrio permite a processos de sedimentação, o uso dessas técnicas têm como principal obstáculo o tempo que se necessita para atingir o equilíbrio.

A descrição teórica do processo de aproximação do equilíbrio [24,25] mostra que o tempo para atingir o equilíbrio pode chegar facilmente a centenas de anos. Por exemplo, para um soluto de massa molar de 10^6 g/mol , inicialmente com distribuição uniforme de massa com $\rho = 2 \text{ g/cm}^3$, sob gravidade, a 300 K , o tempo para que a concentração no fundo de uma coluna de 1 m seja 7.3 vezes a do topo, i.e., a distribuição de equilíbrio, é de aproximadamente 300 anos [13].

Parte dessas limitações dos métodos de equilíbrio de sedimentação-difusão podem ser contornadas utilizando-se colunas pequenas, da ordem de 10^{-3} m ou menos, e ultracentrífugas, capazes de gerar campos centrífugos um milhão de vezes maiores que o campo gravitacional terrestre. Ao lado da escolha apropriada desses parâmetros, utilizam-se métodos como o de velocidade de sedimentação.

3.2 Osmossedimentação

Já citamos anteriormente no capítulo 1 e analisaremos em mais detalhes na secção 3.2.2, que o acoplamento osmótico entre os dois lados da cela de osmosedimentação – entre solvente e solução – tem um poderoso efeito acelerador da velocidade de sedimentação. O objetivo das próximas secções é determinar sob que condições cessa o fluxo pela membrana e estabelecer o conjunto de equações (e os necessários valores iniciais e de fronteira) que descrevem o processo de osmosedimentação.

3.2.1 Equilíbrio de osmosedimentação

Em estados de equilíbrio o potencial químico de cada componente deve ser constante e igual em todo o sistema. Como o fluxo de solvente na membrana deve ser nulo, temos as seguintes condições para o potencial químico:

$$\nabla \mu_i^\alpha = \nabla \mu_i^\beta = 0 \quad \text{em todo o volume da cela, e} \quad (3.8)$$

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad \text{pois não há fluxo pela membrana.} \quad (3.9)$$

onde o índice i denota os componentes da mistura; e o índice grego denota as fases do sistema (na fase α temos a solução e na fase β temos solvente puro, figura 1.1).

A primeira equação é a mesma que caracteriza o estado de equilíbrio de sedimentação e a segunda equação caracteriza o estado de equilíbrio osmótico na membrana.

No equilíbrio deve existir uma diferença de nível entre a fase α e a fase β , figura 3.1, que corresponde à condição de equilíbrio osmótico na membrana. Este desnível pode ser calculado como fazemos a seguir.

O potencial químico para o solvente na fase β pode ser escrito como:

$$\bar{\mu}_0^\beta = \mu_0(T, P) - \int_0^z M_0 G dz \quad (3.10)$$

e na fase α :

$$\bar{\mu}_0^\alpha = \mu_0(T, P) - \int_0^z M_0 G dz + RT \ln x_0(z) \quad (3.11)$$

onde G é a aceleração a que está submetido o sistema e x_0 é a fração molar do solvente¹.

Da condição para o equilíbrio osmótico, eq.3.9, temos:

$$\mu_0^\alpha = \mu_0^\beta \quad (3.12)$$

¹ A expressão apresentada para o potencial químico considera a mistura como ideal.

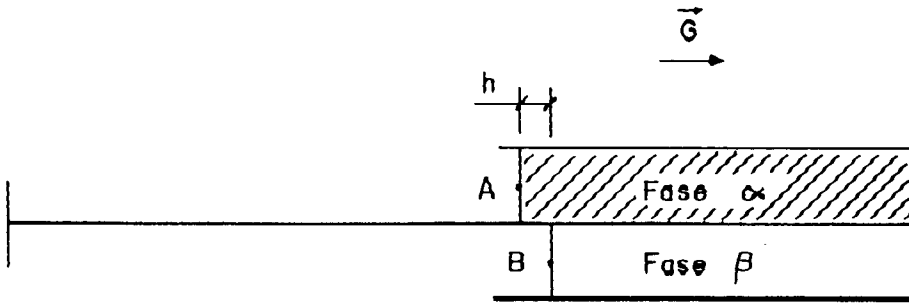


Figura 3.1: Cella de osmossedimentação ilustrando o desnível entre solução e solvente. Não está representado na figura o menisco devido a efeitos de capilaridade.

substituindo as eqs.3.10 e 3.11 e integrando sobre o desnível, obtemos:

$$\int_0^{-h} M_0 G dz = RT \ln x_0(A) + \mu_0(P_A, T) - \mu_0(P_B, T) \quad (3.13)$$

onde P_A e P_B são as pressões nos pontos A e B , respectivamente, topos das fases α e β .

Integrando a equação anterior, obtemos:

$$h = -\frac{RT \ln x_0(A)}{M_0 g} + \frac{M_0 \bar{v}_0 (P_B - P_A)}{M_0 g} \quad \text{sob gravidade} \quad (3.14)$$

$$(2R_0 h - h^2) = -\frac{RT \ln x_0(A)}{M_0 \omega^2 / 2} + \frac{M_0 \bar{v}_0 (P_B - P_A)}{M_0 \omega^2 / 2} \quad \text{sob centrifugação} \quad (3.15)$$

que dá a diferença de nível entre a solução e o solvente no equilíbrio.

Tomando como primeira aproximação $P_A = P_B$ e utilizando dados referentes à ovalbumina ², estima-se para h o valor de $75 \mu\text{m}$.

Levando em consideração o peso da coluna de ar devido à diferença de altura das colunas, obtemos um valor menor para h : $26 \mu\text{m}$.

²Os dados numéricos podem ser obtidos na tabela 5.1, coluna F, apresentada no capítulo 5.

O mais importante a notar aqui é que, uma vez que o estado de equilíbrio de osmossedimentação é, pelo menos no que diz respeito à distribuição de concentração, equivalente ao estado de equilíbrio de sedimentação-difusão, todos os métodos e técnicas utilizados para a análise dos resultados destes experimentos, são válidos para aqueles, com vantagem que o acoplamento osmótico diminui drasticamente o tempo necessário para atingir o equilíbrio.

3.2.2 Tempo para atingir o equilíbrio de osmossedimentação

Utilizando o formalismo da termodinâmica de não-equilíbrio mostra-se [7,14] que o coeficiente de sedimentação aparente de processos de osmossedimentação pode ser ordens de grandeza maior que o coeficiente de sedimentação dos processos de sedimentação tradicionais.

Neste artigo, deduz-se a seguinte expressão para o coeficiente de sedimentação aparente, S_{ap} :

$$S_{ap} = S + L^{os} \frac{A_{ac}}{A_{ab}} \bar{v}_0 \frac{\delta \rho}{\bar{\rho}_0} (r_b - r_a) \quad (3.16)$$

onde S é o coeficiente de sedimentação do soluto em sistemas sem acoplamento osmótico; L^{os} é proporcional à permeabilidade da membrana ao solvente; $\frac{A_{ac}}{A_{ab}}$ é a razão entre a área da membrana e a secção reta da cela de osmossedimentação; \bar{v}_0 é o volume específico parcial do solvente; $\delta \rho$ é a diferença entre a densidade da solução e a densidade do solvente; $\bar{\rho}_0$ é a concentração média do solvente na solução; e $(r_b - r_a)$ é a distância entre o topo e o fundo da cela.

O que a equação anterior expressa e as figuras 3.2, 3.3 e 3.4 ilustram, são as condições em que a osmossedimentação pode ser mais rápida que a sedimentação. A osmossedimentação torna-se particularmente interessante, i.e., mais rápida que a sedimentação nos seguintes casos:

1. partículas pequenas (diâmetro $< 10 \text{ nm}$);
2. soluções mais concentradas;
3. celas mais compridas;
4. membranas de maior permeabilidade.

Apesar das perspectivas que o acoplamento osmótico do fluxo de solvente pela membrana introduz, é preciso verificar em que condições este fluxo cessa. Sem este acoplamento, o sistema evolui segundo Mason e Weaver [24] descrevem: um processo termodinamicamente possível, mas cineticamente desfavorável.

Assim, o estado final a que o sistema chega é o estado em que o fluxo pela membrana cessa.

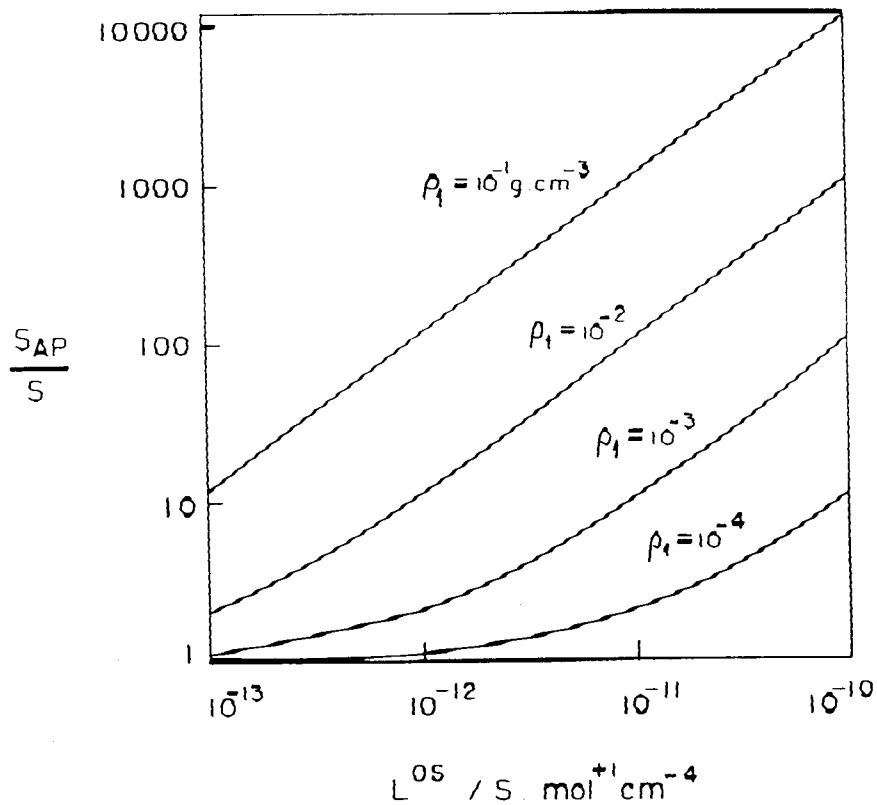


Figura 3.2: Dependência de S_{ap}/S com L^{os} para soluções de albumina de diferentes concentrações médias de soluto na solução ($A_{ac}/A_{ab} = 10$ e $(rb - r_a) = 10 \text{ cm}$) [7].

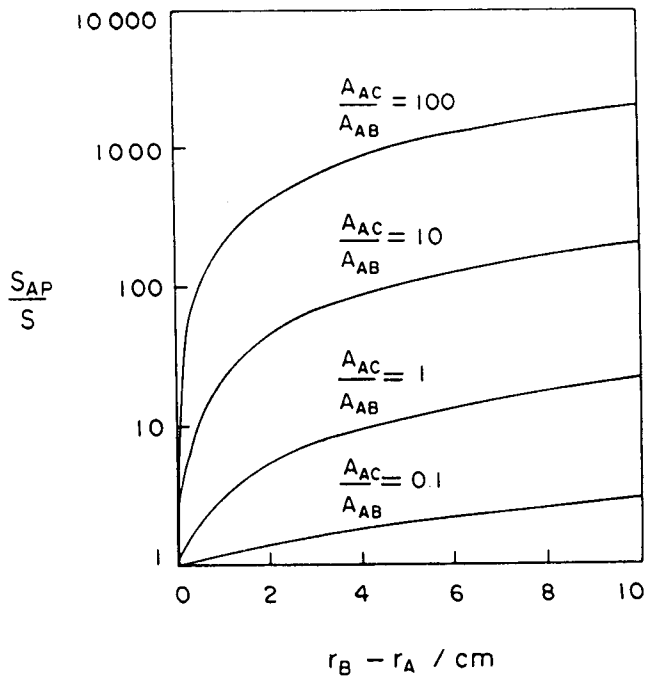


Figura 3.3: Valores de S_{ap}/S como função da altura da cela ($rb - r_a$) para diferentes A_{ac}/A_{ab} (solução de albumina de $\bar{\rho}_1 = 0.01 \text{ g/cm}^3$ e $L^{os} = 2 \cdot 10^{-11} \text{ s.mol/cm}^{-4}$) [7].

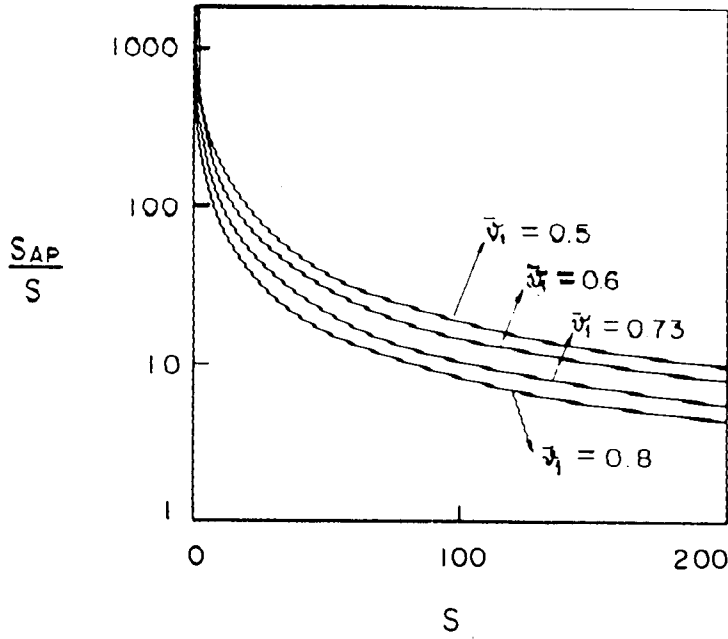


Figura 3.4: Valores de S_{ap}/S como função de S para partículas de diferentes tamanhos, \bar{v}_1 ($A_{ac}/A_{ab} = 10$), $(rb - r_a) = 10 \text{ cm}$, solução de albumina de $\bar{\rho}_1 = 0.01 \text{ g/cm}^3$ e $L^{os} = 2.10^{-11} \text{ s.mol/cm}^{-4}$. S está dado em unidades de *swedburg* [7].

3.3 Modelo Proposto

EQUAÇÕES DE TRANSPORTE

Partiremos das equações de transporte da termodinâmica de não-equilíbrio apresentadas no capítulo 2 para obter as equações do sistema de nosso interesse, qual seja, uma mistura binária numa cela de diálise sob ação de um campo de força externo, gravitacional ou centrífugo.

Da equação da continuidade para todos os componentes, eq.2.4:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla \cdot \rho \bar{v} \quad (3.17)$$

tomando ρ constante, obtemos a condição de incompressibilidade:

$$\nabla \cdot \bar{v} = 0 \quad (3.18)$$

Tomando agora a equação de transporte de momento, eq.2.5, e supondo que a mistura é um fluido newtoniano, que o coeficiente de viscosidade é constante, e que o fluido é incompressível, eq.3.18, obtemos:

$$\rho \frac{\partial \bar{v}}{\partial t} + \rho(\bar{v} \cdot \nabla) \bar{v} = -\nabla p + \mu \nabla^2 \bar{v} + \rho \bar{c} \bar{i} \quad (3.19)$$

que é a conhecida equação de Navier-Stokes, onde μ é o coeficiente de viscosidade e \bar{G} a aceleração a que está submetido o sistema.

Utilizando a definição para fluxo de massa em relação ao centro de massa:

$$\bar{J}_i = \rho_i(\bar{v}_i - \bar{v}) \quad (3.20)$$

na equação da continuidade, eq.2.4, obtemos:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho_i \bar{v} + \bar{J}_i) \quad (3.21)$$

Tomando a relação entre fluxos e forças generalizadas, eq.2.24, para as condições do nosso problema [26], obtemos:

$$\bar{J}_0 = -\bar{J}_1 = -\left(\frac{c^2}{\rho}\right) M_0 M_1 D_{01} \left[\nabla x_0 + \frac{M_0 x_0}{RT} \left(\frac{\bar{V}_0}{M_0} - \frac{1}{\rho} \right) \nabla p \right] \quad (3.22)$$

onde o sub-índice 0 especifica o solvente e o sub-índice 1 especifica o soluto, c a concentração molar do solução, ρ a densidade da solução, D_{01} o coeficiente de difusão do soluto, x_0 a fração molar do solvente na solução e R o coeficiente dos gases.

Substituindo a equação para o fluxo de soluto devido aos gradientes da fração molar do solvente e do gradiente de pressão, eq.3.22, na equação da continuidade para cada componente, eq.3.21, obtemos:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = -\nabla \cdot \rho_i \bar{v} - \nabla \cdot \left(\frac{c^2}{\rho} \right) M_0 M_1 D_{01} \left[\nabla x_0 + \frac{M_0 x_0}{RT} \left(\frac{\bar{V}_0}{M_0} - \frac{1}{\rho} \right) \nabla p \right] \quad (3.23)$$

Temos, pois, estabelecido o conjunto de equações que necessitamos para obter a evolução temporal da velocidade do centro de massa e da fração molar do soluto. São elas a condição de incompressibilidade, eq.3.18, a equação de Navier-Stokes, eq.3.19 e a equação da continuidade de cada componente, eq.3.23.

CONDIÇÕES DE CONTORNO

Estabeleçamos agora as condições de contorno, figura 3.5.

1. Interface 1 (líquido/gás).

- (a) Para a velocidade: embora o tratamento rigoroso desta interface devesse permitir à superfície movimentar-se, para simplificar o problema suporemos a existência de uma interface fixa, do tipo das outras paredes da cela de diálise. Assim, nesta interface, suporemos velocidade nula (Apêndice D).
- (b) Para a concentração de soluto: fluxo de soluto nulo através da superfície.

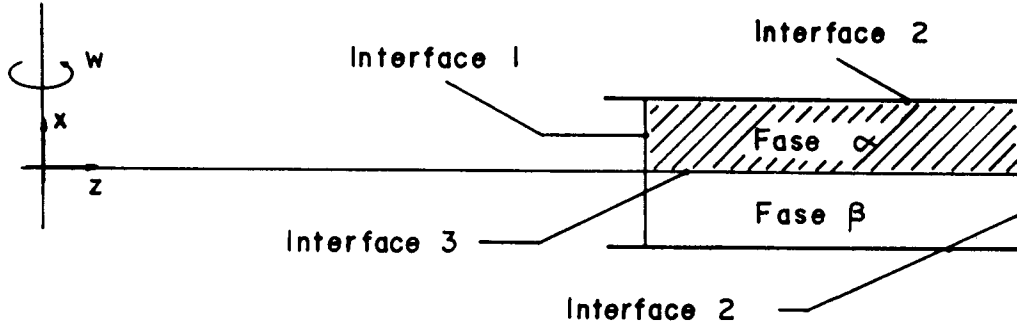


Figura 3.5: Delimitação das fronteiras

Ficamos com as seguintes equações para a interface 1:

$$\bar{v} = 0 \quad (3.24)$$

$$\bar{J}_1 = 0 \quad (3.25)$$

2. Interface 2 (todas as paredes da cela de diálise).

- (a) Para a velocidade: não há escorregamento.
- (b) Para a concentração molar do soluto: não há fluxo de soluto através das paredes.

Ficamos com as seguintes equações para a interface 2:

$$\bar{v} = 0 \quad (3.26)$$

$$\bar{J}_1 = 0 \quad (3.27)$$

3. Interface 3 (membrana semipermeável).

- (a) Para velocidade:

O potencial químico do solvente em $x = 0$, figura 3.6.b, pode ser expresso por [11]:

$$\mu_0^\beta = \mu_0^0 + \int_{P(0)}^{P(z)} \bar{V}_0 dP - \int_0^z M_0 G dz \quad (3.28)$$

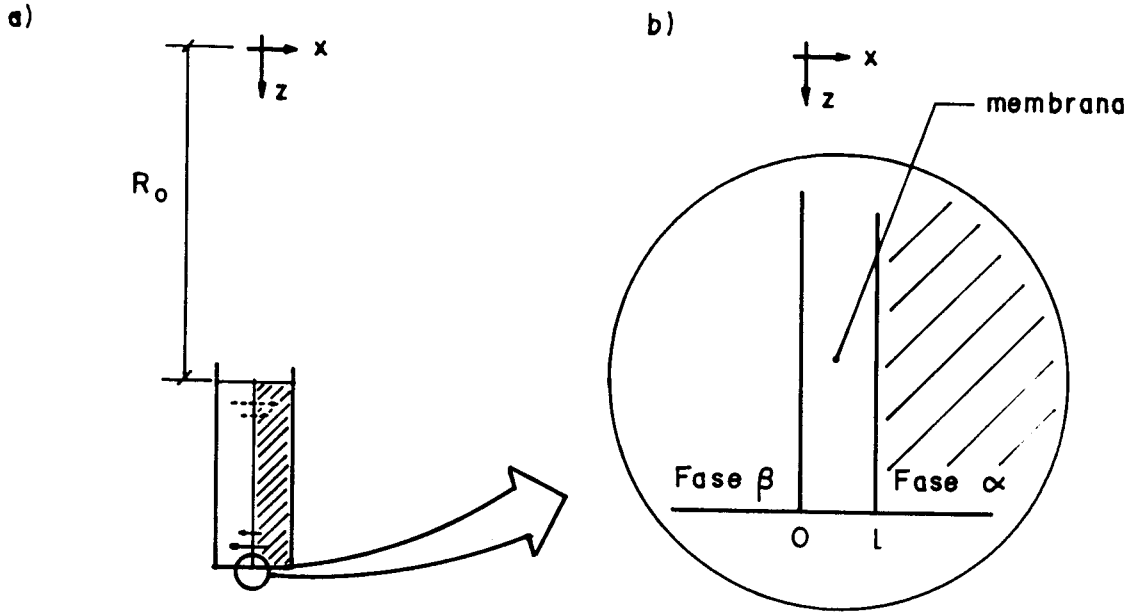


Figura 3.6: (a) Fluxo pela membrana semipermeável, e (b) detalhe da integração do fluxo na membrana.

onde G é a aceleração a que esta submetido o sistema e μ_0^0 é o potencial químico do solvente à temperatura do experimento, tomada constante.

Já o potencial químico do solvente em $x = l$ pode ser expresso por:

$$\mu_0^\alpha = \mu_0^0 + RT \ln x_0 + \int_{P(0)}^{P(z)} \bar{V}_0 dP - \int_0^z M_0 G dz \quad (3.29)$$

Logo, a diferença de potencial químico entre a fase α e a fase β pode ser escrita como:

$$\Delta\mu_{0,\alpha\beta} = \mu_0^\alpha - \mu_0^\beta = RT \ln x_0 + \bar{V}_0 \Delta P \quad (3.30)$$

onde ΔP é a diferença de pressão entre as fases α e β .

O fluxo de massa do solvente através da membrana é dado por [19]:

$$(J_0)_{\alpha\beta} = L \frac{\delta\mu_{0,\alpha\beta}}{\delta x} \simeq L \frac{\Delta\mu_{0,\alpha\beta}}{-l} = -\frac{L}{l} \Delta\mu_{0,\alpha\beta} \quad (3.31)$$

$$(J_0)_{\alpha\beta} = -K_{meb} \Delta\mu_{0,\alpha\beta} \quad (3.32)$$

onde $K_{meb} = \frac{L}{l}$ é a permeabilidade da membrana ao solvente.

Substituindo na última equação a definição de fluxo de massa em relação ao centro de massa, eq.3.20, e tomando o fluxo de soluto pela membrana nulo,

obtemos para a componente da velocidade perpendicular à membrana, na fase α , a seguinte expressão:

$$v_x = -\frac{K_{meb}}{\rho} \Delta\mu_{0,\alpha\beta} \quad v_z = 0 \quad (3.33)$$

e na fase β , junto à membrana:

$$v_x = -\frac{K_{meb}}{\rho_0} \Delta\mu_{0,\alpha\beta} \quad v_z = 0 \quad (3.34)$$

- (b) Para a concentração molar do soluto: assume-se que o fluxo de soluto através da membrana é desprezível.

$$\bar{J}_1 = 0 \quad (3.35)$$

- (c) Para a posição da membrana: a membrana é tomada como indeformável e fixa em $x = 0$.

CONDIÇÕES INICIAIS

As condições iniciais são as seguintes :

$$\bar{v}(t = 0) = 0 \quad \text{em ambas as fases} \quad (3.36)$$

$$x_{1,\alpha}(t = 0) = x_1^0 \quad \text{uniforme para toda fase } \alpha \quad (3.37)$$

$$x_{1,\beta}(t = 0) = 0 \quad (3.38)$$

onde $x_{1,\alpha}$ e $x_{1,\beta}$ denotam, respectivamente, as frações molares do soluto nas fases α e β .

Capítulo 4

CÁLCULO NUMÉRICO

A resolução do conjunto de equações com os valores de fronteira e iniciais definido no capítulo 3 para a osmossedimentação necessita da aplicação de métodos numéricos. Utilizamos o método de diferenças finitas, que consiste basicamente em aproximar derivadas das funções por diferenças dessas funções em pontos discretos do seu domínio.

4.1 Equações Adimensionais

A representação de números reais em computadores está sujeita a limitações intrínsecas de sua construção, sendo necessário redefinir as variáveis de modo que seu campo de variação fique fora do erro de aproximação que a operação com computadores introduz.

Ademais, é costume adimensionalizar as equações adotando certas quantidades de referência, figura 4.1. Para tal fim adotamos:

U_0 - velocidade máxima estimada;

ρ_0 - densidade do solvente à temperatura do experimento;

L_0 - distância entre a parede semi-permeável e a parede paralela da cela de diálise;

c_s - densidade molar inicial da solução;

λ_s - fração molar inicial do soluto.

Estas definições nos levam às seguintes equações para a fase β (solvente):

$$\nabla \cdot \bar{V} = 0 \quad (4.1)$$

$$\frac{\partial \bar{V}}{\partial t} + (\bar{V} \cdot \nabla) \bar{V} = \frac{1}{Re} \nabla^2 \bar{V} - \nabla P_{ad} \quad (4.2)$$

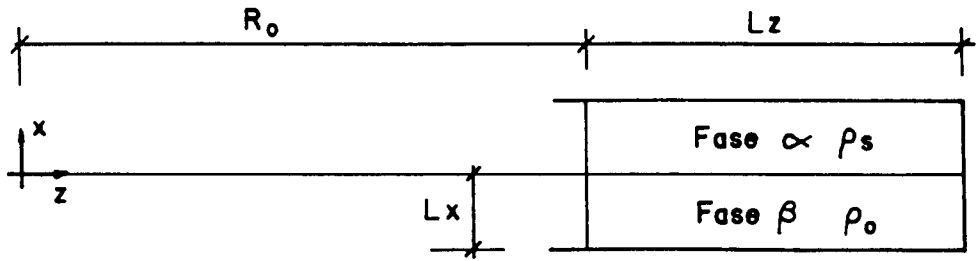


Figura 4.1: Dimensões características de uma cela de osmossedimentação.

onde Re é o número de Reynolds, dado por:

$$Re = \frac{L_o U_0 \rho_0}{\mu} \quad (4.3)$$

e \bar{V} é a velocidade adimensional, dada por:

$$\bar{V} = \frac{\bar{v}}{U_0} \quad (4.4)$$

Para obter a pressão adimensional, P_{ad} , reescrevemos os termos de gradiente de pressão e de densidade de força externa da equação de Navier-Stokes, para a fase β como segue:

$$-\nabla p + \rho_0 \bar{g} = -\nabla p + \nabla \rho_0 \frac{w^2 r^2}{2} = -\nabla \left(p - \rho_0 \frac{w^2 r^2}{2} \right) \quad (4.5)$$

substituindo $p = p_E + p_C$, onde p_E é a pressão de equilíbrio obtida da equação de Navier-Stokes com $\bar{v} = 0$ e p_C , a pressão “responsável” pela circulação do fluxo de solvente, o termo que realmente precisamos calcular. Assim, pode-se reescrever a eq.4.5 como:

$$-\nabla p + \rho_0 \bar{g} = -\nabla \left(p_E + p_C - \rho_0 \frac{w^2 r^2}{2} \right) = -\nabla p_C \quad (4.6)$$

$$-\nabla p + \rho_0 \bar{g} = -\nabla p_C = -\frac{\rho_0 U_0^2}{L_0} \nabla P_{ad} \quad (4.7)$$

E para a fase α (solução), onde utilizamos a aproximação de Boussinesq para a equação de Navier-Stokes, que consiste em tomar a densidade da solução constante

em todos os termos onde aparece, com exceção do termo forçado, no qual se expande a densidade em série de Taylor e toma-se apenas o termo linear, obtemos:

$$\nabla \cdot \bar{V} = 0 \quad (4.8)$$

$$\frac{\partial \bar{V}}{\partial t} + (\bar{V} \cdot \nabla) \bar{V} = -\frac{\rho_o}{\rho_s} \nabla P_{ad} + \frac{\rho_o}{\rho_s} \frac{1}{Re} \nabla^2 \bar{V} + \frac{\rho_o}{\rho_s} \bar{G}_{ad} \left(\frac{\chi_1}{\chi_s} - 1 \right) \quad (4.9)$$

onde ρ_s é a densidade inicial da solução, $\bar{G}_{ad} = \frac{L_0}{U_0^2} \bar{G}$ e $\chi = \frac{c_1}{c_s}$.

A eq. de difusão fica:

$$\frac{\partial \chi}{\partial t} + (\bar{V} \cdot \nabla) \chi = D_x \nabla^2 \chi - D_p \nabla^2 P_{ad} \quad (4.10)$$

onde

$$D_x = \frac{c_s M_o D_{01}}{\rho_s U_o L_o} \quad D_p = \frac{\rho_o U_o}{L_o} \left(\frac{c_s}{\rho_s} \right) \frac{M_o^2 D_{01} x_0}{RT} \left(\frac{\bar{V}_0}{M_o} - \frac{1}{\rho_s} \right) \quad (4.11)$$

É preciso notar que apesar dos termos c_s e ρ_s não serem rigorosamente constantes, como são considerados nas equações para D_x e D_p , variam pouco se comparados a $\nabla^2 \chi$ e $\nabla^2 P$.

As condições de contorno são adimensionalizadas de maneira semelhante.

Nas equações que são apresentadas na próxima seção, não são incluídos dois termos já apresentados: (1) o termo de difusão de pressão, último termo do segundo membro da eq.4.10, que é quatro ordens de grandeza menor que o termo de difusão de concentração e (2) o termo de Boussinesq, último termo da eq.4.9, que apresentou dificuldades que não pudemos contornar na resolução numérica das equações.

4.2 Equações de Diferenças Finitas

A discretização espacial se fez segundo o esquema MAC (marker-and-cell), figura 4.2, porque evita as dificuldades de definir a pressão nas fronteiras [27].

As equações adimensionalizadas são discretizadas segundo o esquema de Crank-Nicolson de dois níveis:

$$\frac{\bar{V}^{n+1} - \bar{V}^n}{\Delta t} + \theta \left[A(\bar{V}^{n+1}) - \frac{\nabla^2 \bar{V}^{n+1}}{Re} \right] + (1-\theta) \left[A(\bar{V}^n) - \frac{\nabla^2 \bar{V}^n}{Re} \right] + \nabla p^{n+1} = 0 \quad (4.12)$$

$$\nabla \cdot \bar{V}^{n+1} = 0 \quad (4.13)$$

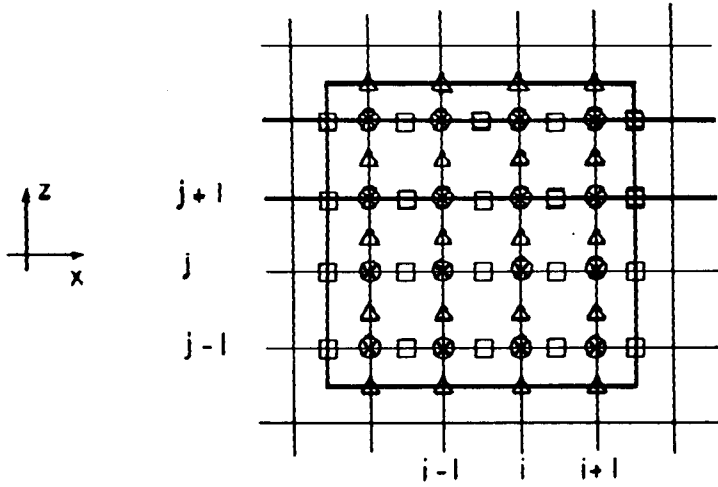


Figura 4.2: Rede utilizada para a discretização do problema. Os quadrados indicam a posição onde é calculada a componente transversal da velocidade; os triângulos indicam a posição onde é calculada a componente longitudinal da velocidade; os círculos indicam a posição onde é calculada a pressão e os 'x' indicam a posição onde é calculada a concentração.

$$\frac{\chi^{n+1} - \chi^n}{\Delta t} + \theta \left[A(\bar{V}^{n+1} \chi) - D_x \nabla^2 \chi^{n+1} \right] + (1 - \theta) \left[A(\bar{V}^n \chi) - D_x \nabla^2 \chi^n \right] = 0 \quad (4.14)$$

onde os índices n e $n+1$ indicam dois instantes sucessivos da discretização temporal; θ é uma constante, $0 \leq \theta \leq 1$ (se $\theta \geq \frac{1}{2}$ o esquema é incondicionalmente estável); e o operador A é definido como segue:

$$A(\bar{V}) = (\bar{V} \cdot \nabla) \bar{V} \quad (4.15)$$

As equações de diferenças finitas, eq.4.12 – 4.14, podem ser representadas por:

$$L_u(u_h, v_h, p_h) = 0 \quad (4.16)$$

$$L_v(u_h, v_h, p_h) = 0 \quad (4.17)$$

$$L_\chi(u_h, v_h, \chi_h) = 0 \quad (4.18)$$

$$D(u_h, v_h) = 0 \quad (4.19)$$

onde $u_h = u_{i+1/2,j}^{n+1}$, $v_h = v_{i,j+1/2}^{n+1}$, $\chi_h = \chi_{i,j}^{n+1}$, $p_h = p_{i,j}^{n+1}$ e o índice i (j) representa a discretização na direção x (z), figura 4.2.

Para resolver as equações utilizamos o seguinte esquema iterativo:

$$u_h^{m+1} - u_h^m + \kappa_1 L_u(u_h^m, v_h^m, p_h^m) = 0 \quad u_h^0 = u_{i+1/2,j}^n \quad (4.20)$$

$$v_h^{m+1} - v_h^m + \kappa_2 L_v(u_h^m, v_h^m, p_h^m) = 0 \quad v_h^0 = v_{i+1/2,j}^n \quad (4.21)$$

$$\chi_h^{m+1} - \chi_h^m + \varepsilon L_\chi(u_h^m, v_h^m, \chi_h^m) = 0 \quad \chi_h^0 = \chi_{i+1/2,j}^n \quad (4.22)$$

$$p_h^{m+1} - p_h^m + \lambda D(u_h^m, v_h^m) = 0 \quad p_h^0 = p_{i+1/2,j}^n \quad (4.23)$$

onde o índice m representa os passos iterativos necessários para avançar do instante n ao $n + 1$.

Os parâmetros κ_1 , κ_2 , ε e λ precisam ser escolhidos de maneira a assegurar a convergência do procedimento. Valores típicos são: $\kappa_1 = \kappa_2 = \varepsilon = 10^{-3}$ e $\lambda = 10^{-1}$. A convergência é assumida quando $\max[|L_u|, |L_v|] \leq 10^{-4}$, $\max[|L_\chi|] \leq 10^{-9}$ e $\max[|D|] \leq 10^{-2}$.

Com $\Delta x = \Delta z = 1/10$, para um tempo final de 2 minutos, com $\Delta t = 1/8$, são necessários 360 minutos de tempo de CPU de uma Sun.

Para uma introdução aos métodos numéricos ver McCormick e Salvatori [28] e Boyce e Diprima [29]. Uma introdução à resolução de equações diferenciais por diferenças finitas pode ser encontrada na série de livros escritos por Ames [30]–[32].

Para uma descrição detalhada do método utilizado neste problema ver Peyret e Taylor [27]. æ

Capítulo 5

RESULTADOS NUMÉRICOS

Apresentamos e discutimos brevemente na seção 5.1 valores típicos de processos de osmossedimentação e sedimentação para comparação com os resultados da simulação numérica do modelo, apresentados na seção 5.2.

5.1 Dados Experimentais da Literatura

Os valores característicos e resultados experimentais apresentados a seguir foram extraídos de teses de mestrado ou doutorado, de trabalhos coletados de periódicos especializados e através de comunicação pessoal com o Prof. Fernando Galembeck [2]–[15].

Utiliza-se uma cela de osmossedimentação como a apresentada na figura 5.1. As dimensões da cela, condições do experimento e valores característicos das substâncias utilizadas são apresentadas na tabela 5.1. Observa-se que a coluna de solvente apresenta uma diferença de altura em relação ao nível da solução, como se demonstrou na seção 3.2.1, responsável pelo balanceamento de pressão no equilíbrio.

Os resultados experimentais da concentração ou logaritmo da absorbância como função da posição na cela, para vários tempos, estão apresentados nas figuras 5.2 a 5.4. As concentrações nos pontos indicados foram medidas pela coleta de parte ou de todo o material de segmentos da solução na cela, como mostra a figura 5.1. O mais importante a notar aqui é a grande diferença no perfil de concentração entre o experimento de osmossedimentação e o experimento de controle, onde se realizou a sedimentação tradicional, o que evidencia o grande incremento na velocidade de sedimentação do soluto.

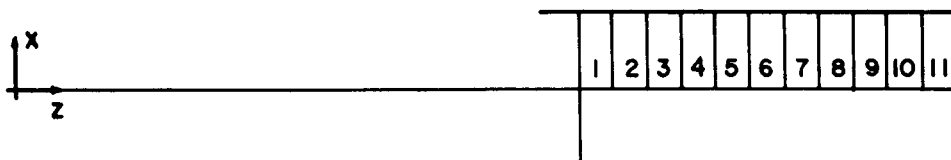


Figura 5.1: Cella de osmossedimentação mais comum, onde se mostram as seções da cela de osmossedimentação nas quais se calcula a média da concentração.

	A	B	C	D	E	F
T (K)	277	277	277	277	277	277
$\mu(g/cm.s)$	$1.73 \cdot 10^{-3}$	$1.73 \cdot 10^{-3}$	$1.73 \cdot 10^{-3}$	$1.73 \cdot 10^{-3}$	$1.73 \cdot 10^{-3}$	$1.73 \cdot 10^{-3}$
$D_{01}(cm^2/s)$	10^{-6}	10^{-6}	$5.81 \cdot 10^{-7}$	$7.76 \cdot 10^{-7}$	$4.1 \cdot 10^{-7}$	10^{-6}
$L_x(cm)$	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	1.0
$L_z(cm)$	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
Raio (cm)	17.0	17.0	17.0	17.0	17.0	15.7
$\omega(rpm)$	1000 a 3000	1000 a 3000	1000	1500	900	2000
$\Delta h(cm)$	$\leq 10^{-1}$	$\simeq 10^{-1}$				$\leq 10^{-2}$
$\vartheta_1(cm^3/g)$	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
$M_1(g/mol)$	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0
$\rho_1(g/cm^3)$	1.0042	1.0042	1.018	1.0042	1.0	1.0
$\vartheta_2(cm^3/g)$	0.45	0.6	0.734	0.748	0.720	0.670
$M_2(g/mol)$	$6.5 \cdot 10^6$	$4.0 \cdot 10^5$	$6.72 \cdot 10^4$	$4.26 \cdot 10^4$	$1.59 \cdot 10^5$	$3.6 \cdot 10^4$
$\rho(g/cm^3)$	1.12	1.06	1.022	1.0055	1.0047	1.0033
$c(mol/cm^3)$						$5.52 \cdot 10^{-2}$
x_2						$5.0 \cdot 10^{-6}$

Tabela 5.1: Valores característicos de alguns experimentos de osmossedimentação. Coluna A - Percoll; B - Ficoll; C - Albumina Bovina Sigma A7638; D - Gamaglobulina; e E - Ovalbumina. A a E, [7]; F, comunicação pessoal com o Prof. F. Galembeck.

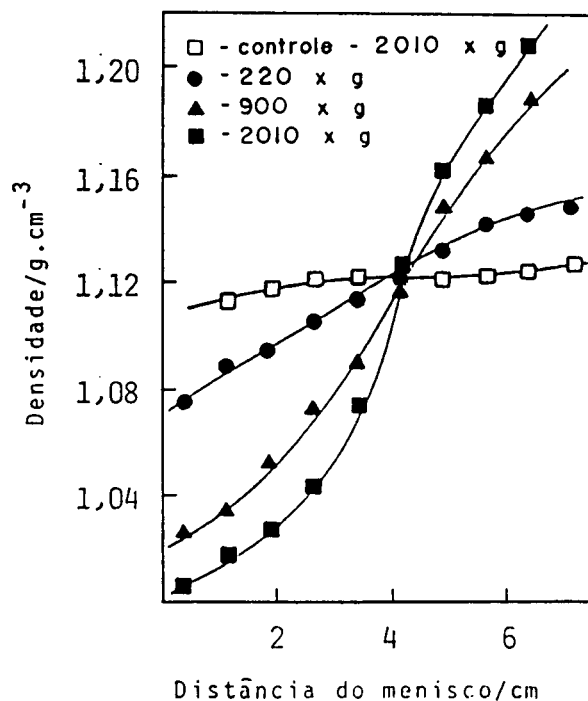
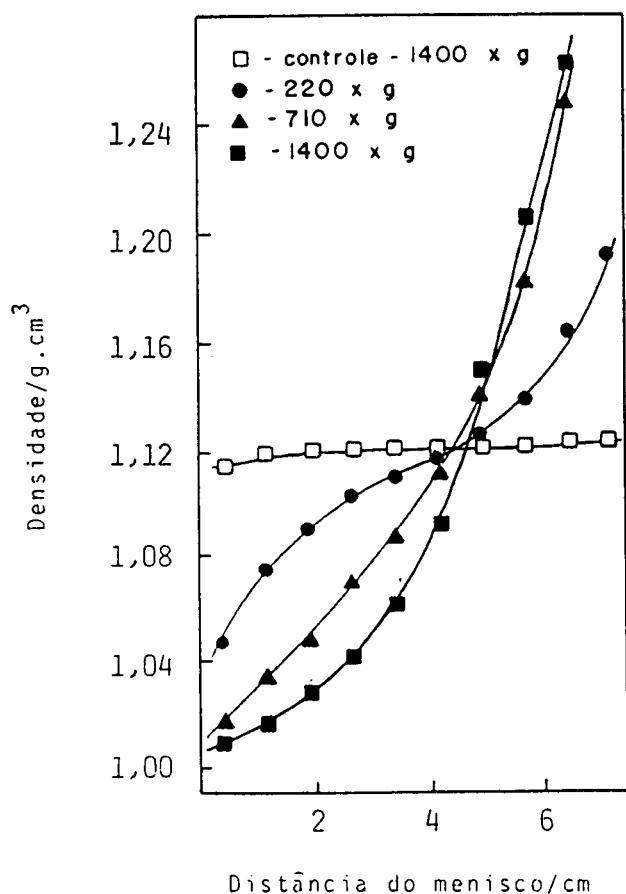


Figura 5.2: Densidade como função da Distância ao Menisco. Percoll em solução de 0.15 M de NaCl, densidade inicial de 1.12 g/cm³, obtidos por osmossedimentação durante 30 minutos, a 277 K [7].

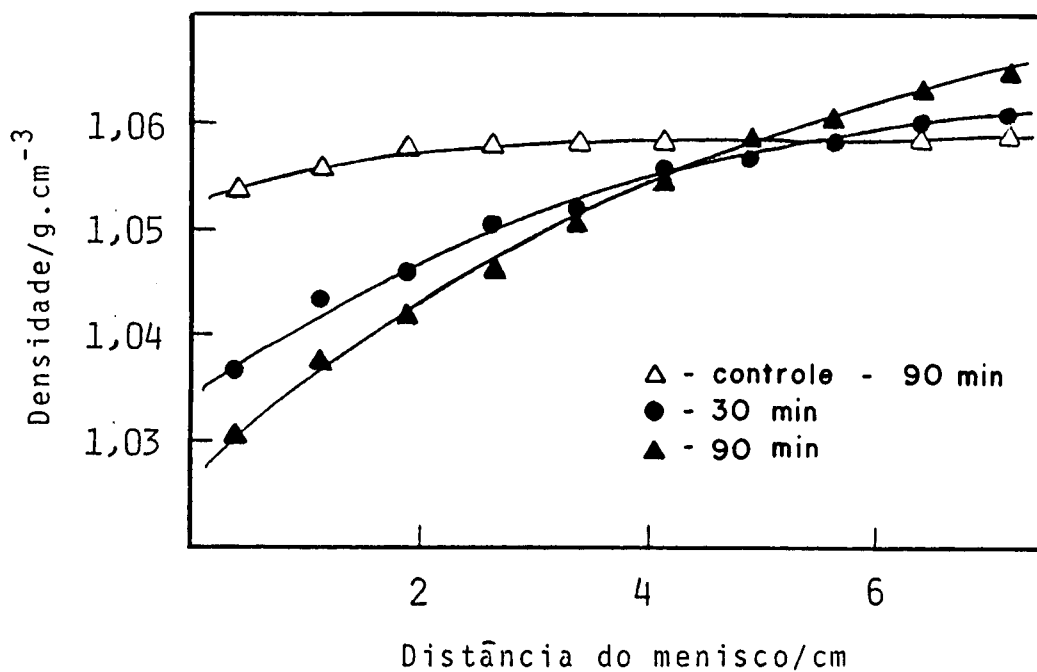


Figura 5.3: Densidade como função da Distância ao Menisco. Ficoll em solução de 0.15 M de $NaCl$, densidade inicial de 1.06 g/cm^3 , obtidos por osmossedimentação a 2010 g, 277 K [7].

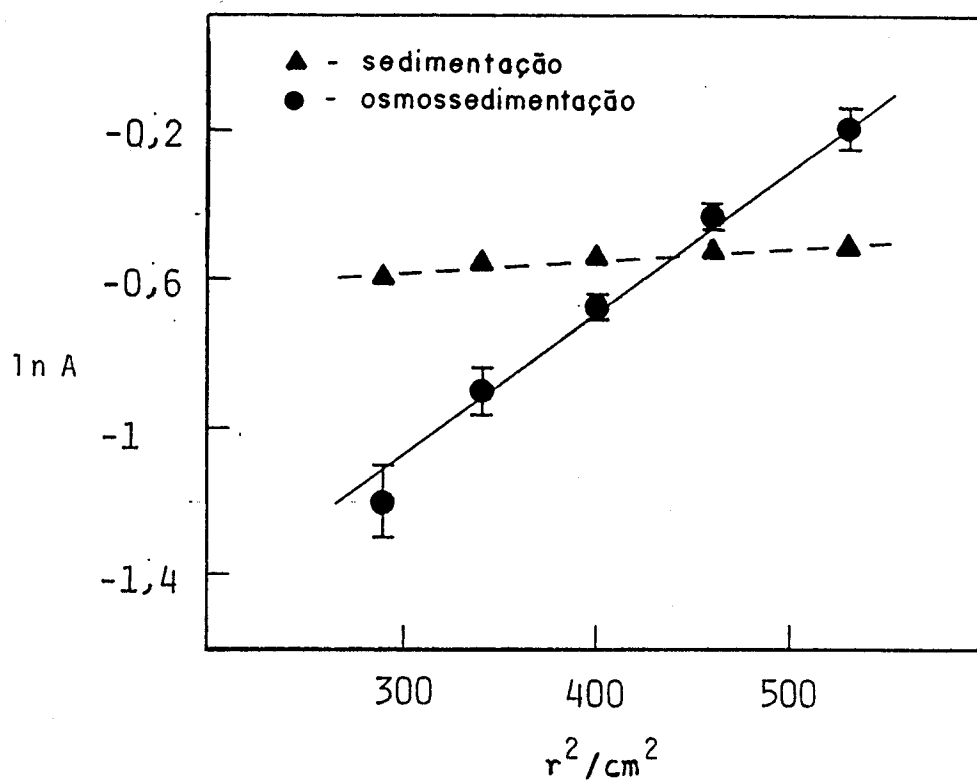


Figura 5.4: Logaritmo da Absorbância como função do quadrado da distância entre o eixo de rotação e o ponto considerado. Albumina Bovina Sigma A – 7638 em KCl 0.5 M (pH 5.9) após 136 h de centrifugação a 1000 rpm, 277 K [7].

5.2 Resultados do Modelo – Discussão

5.2.1 Hidrodinâmica

O comportamento hidrodinâmico do sistema, nos estágios iniciais, pode ser apreciado nas figuras 5.5 – 5.8. A figura 5.5 mostra as linhas de corrente calculadas para o instante $t = 37.5$ s. Como se pode ver, os escoamentos nas semicelas são muito semelhantes, visto que os compartimentos têm as mesmas dimensões e a circulação é imposta pela diferença de potencial químico do solvente em cada lado da membrana. A figura 5.6 dá a distribuição da componente transversal da velocidade (componente normal à membrana), no instante $t = 37.5$ s. A figura 5.7 mostra a distribuição da componente longitudinal da velocidade no mesmo instante. A componente p_C da pressão (cf. equação 4.5), responsável pela circulação na cela, pode ser vista na figura 5.8. A esta componente de pressão corresponde um gradiente médio na direção longitudinal da cela de $|\overline{\nabla p_C}| \simeq 2 \text{ dyn/cm}^3$. O gradiente médio devido à pressão hidrostática imposta pelo campo centrífugo é cerca de $4 \cdot 10^7$ vezes maior.

As figuras 5.9 – 5.12 descrevem o estado hidrodinâmico do sistema num instante posterior, $t = 112.5$ s. Estas figuras, quando comparadas às figuras 5.5 – 5.8, nos dão uma idéia da evolução do processo. Note-se que os valores da velocidade no instante $t = 112.5$ s são bem menores. Bastante notável é a distribuição da pressão p_C , figura 5.12. Percebe-se claramente que o gradiente da pressão p_C é quase nulo, indicando que o processo atingiu seus estágios finais. Igual conclusão se pode tirar da figura 5.13, que mostra o perfil de velocidade do solvente junto à membrana, em diferentes instantes.

Da figura 5.13 pode-se concluir também que (1) o perfil da velocidade na membrana não é linear, (2) a inversão do fluxo não ocorre no ponto médio da membrana e (3) o ponto de inversão caminha no sentido fundo–topo da cela.

5.2.2 Sedimentação

A figura 5.14 mostra o perfil da fração molar de soluto no instante $t = 37.5$ s. Como consequência do transporte predominantemente convectivo, a solução se torna mais diluída junto à membrana na região superior da cela e mais concentrada na região inferior. Na maior parte da cela, no entanto, o efeito é desprezível. Assim, neste modelo, a sedimentação não se faz uniformemente numa dada seção transversal, como se obteria para a sedimentação tradicional, sem acoplamento osmótico.

Na figura 5.15 tem-se o perfil de concentração no instante $t = 112.5$ s, quando a concentração junto à membrana é tal que, em termos práticos, interrompe o processo de sedimentação.

A figura 5.16 exhibe a fração molar média de soluto como função da distância ao topo da cela, para diferentes instantes. A fração molar média é calculada para cada segmento da cela como indicado na figura 5.1. Os resultados numéricos mostrados na figura 5.16 reproduzem qualitativamente os resultados experimentais (cf. figuras 5.2 – 5.4).

A figura 5.17 ilustra o papel desempenhado pelo coeficiente de difusão no processo. Para valores maiores do coeficiente de difusão leva-se mais tempo para a concentração de soluto junto à membrana atingir valores que interrompam o fluxo de solvente, e assim, mantém-se o escoamento a velocidades maiores e por um tempo maior. Um coeficiente de difusão da ordem de $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$, embora não realista, foi utilizado para acentuar o efeito.

Para valores do coeficiente de difusão sugeridos pela experiência, pode-se estimar que o fluxo convectivo junto à membrana, no fundo da cela, é três ordens de grandeza maior que o fluxo difusivo devido aos gradientes de concentração e sete ordens de grandeza maior do que o fluxo difusivo devido aos gradientes de pressão. Logo, pode-se concluir deste modelo, que o único mecanismo relevante para o transporte de massa, particularmente junto à membrana, é insuficiente para reproduzir quantitativamente os resultados experimentais.

A distribuição de soluto poderia ser sensivelmente diferente, caso houvesse “escorregamento” do material acumulado junto à membrana. Isto seria possível se houvesse uma circulação de fluido superposta ao escoamento básico determinado pelo fluxo osmótico. Uma possibilidade para o tratamento desta situação seria considerar na equação de Navier-Stokes, eq. 4.9, o termo de força externa proveniente da aproximação de Boussinesq e relaxar a condição de não escorregamento na membrana. Esta melhoria do modelo, no entanto, foge ao escopo desta tese, devido às crescentes dificuldades de cálculo numérico a serem enfrentadas.

A influência da permeabilidade da membrana pode ser vista na figura 5.18. Como é de se esperar, membranas mais permeáveis ao solvente acentuam a sedimentação do soluto.

A figura 5.19 mostra como a distribuição de soluto depende da largura da cela. Embora a quantidade de massa sedimentada possa ser menor em celas mais estreitas, pode-se obter concentrações maiores.

Finalmente, devemos observar que a faixa de valores apresentados para o coeficiente de difusão, permeabilidade da membrana e largura da cela foram variados dentro dos limites máximos permitidos pelo método numérico. Extensões destes limites talvez sejam possíveis mediante reajustes dos parâmetros de convergência numérica. Todavia, isto representa um enorme trabalho, que justificaria uma outra tese.

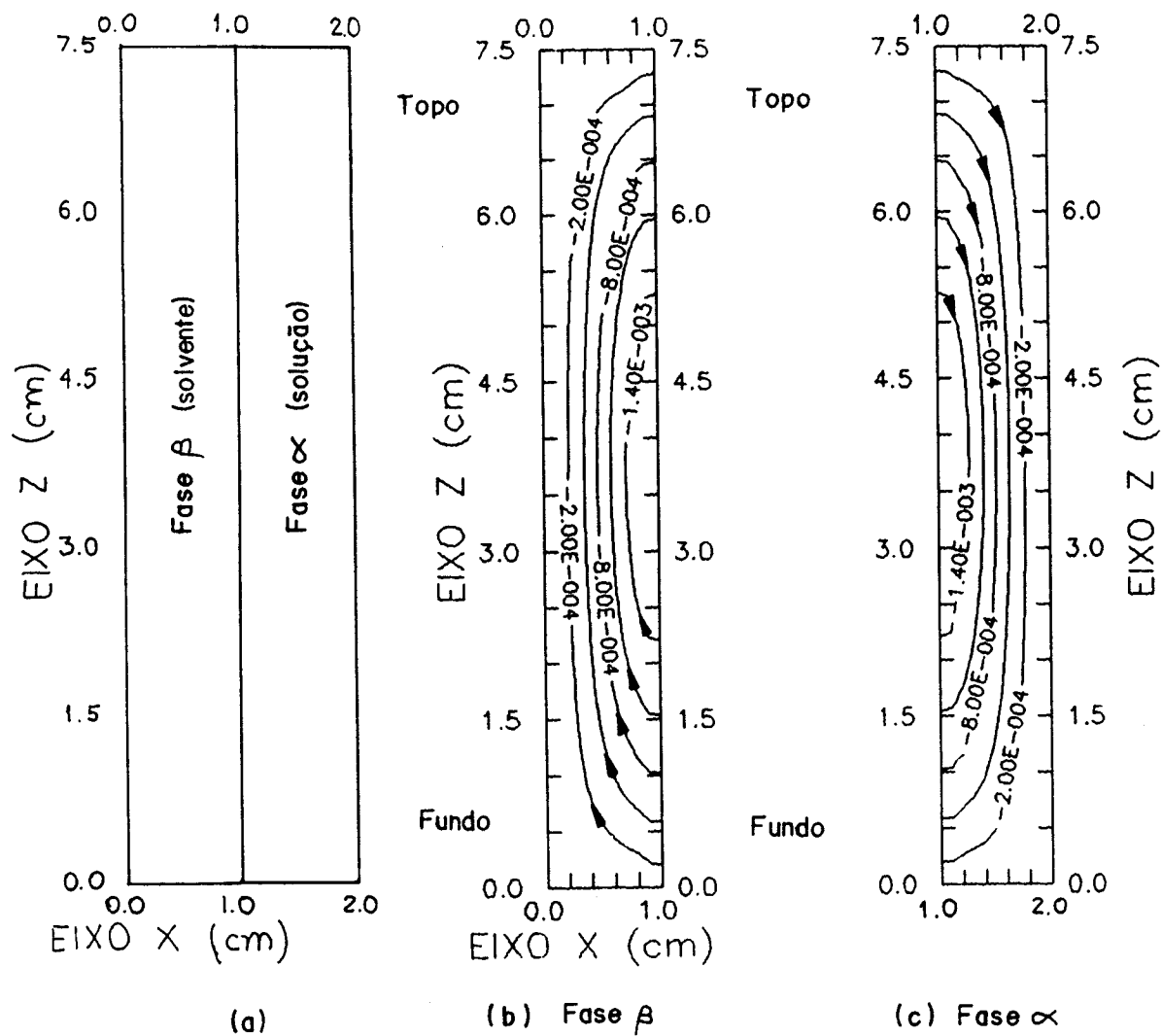
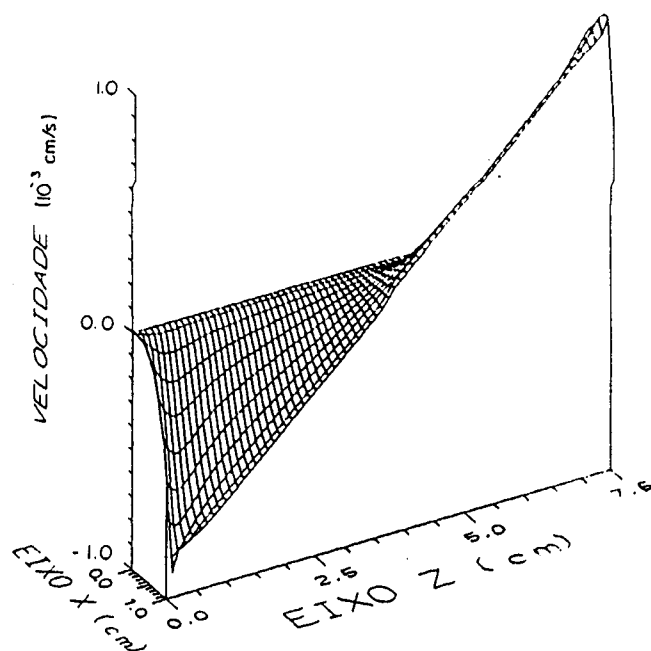
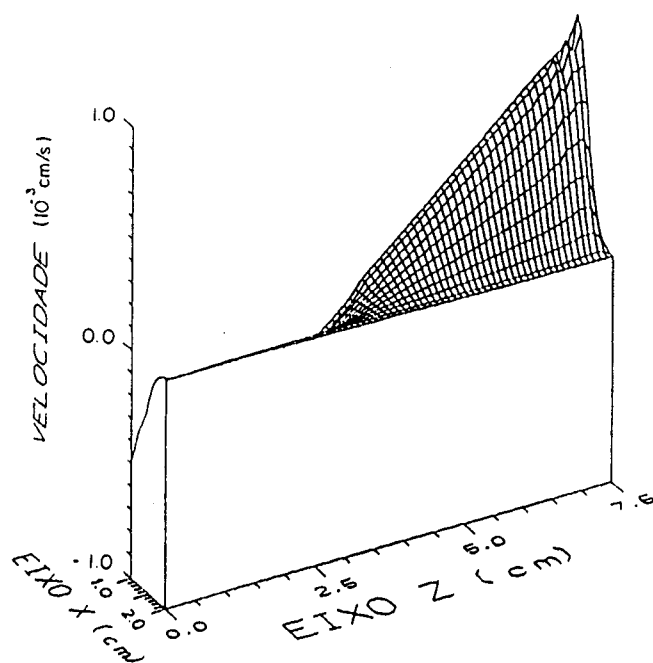


Figura 5.5: (a) Esquema da cela de osmossedimentação. (b) Linhas de corrente – que fornecem a velocidade tangente em cada ponto – na fase β (solvente puro) e (c) linhas de corrente na fase α (solução), em $t = 37.5s$.

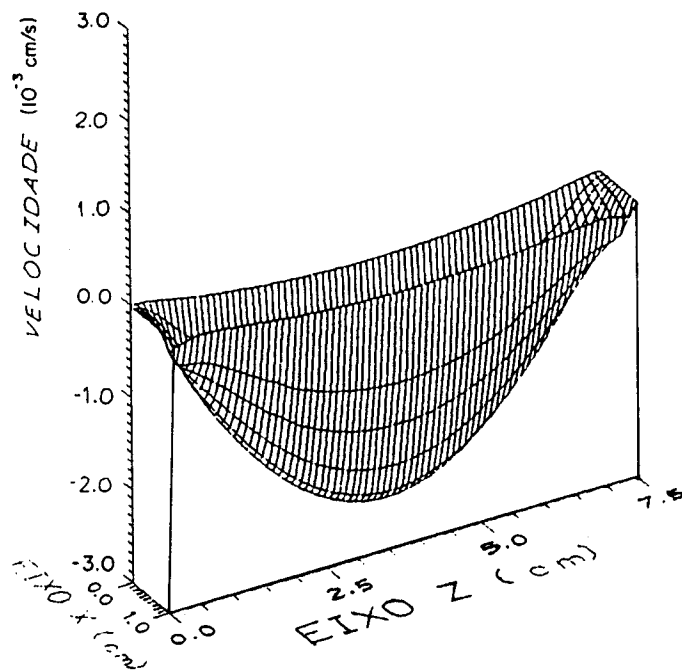


(a) Fase β

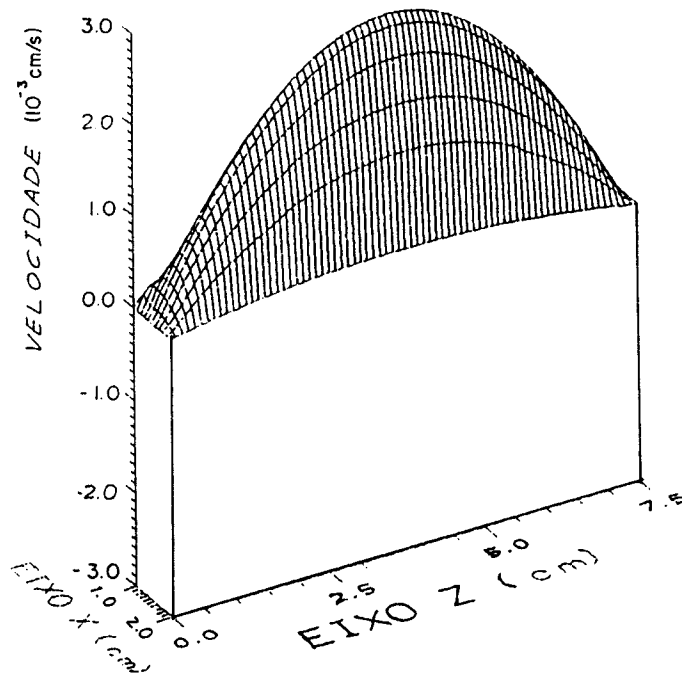


(b) Fase α

Figura 5.6: Componente transversal da velocidade (a) na fase β (solvente puro) e (b) na fase α (solução), em $t = 37.5$ s.

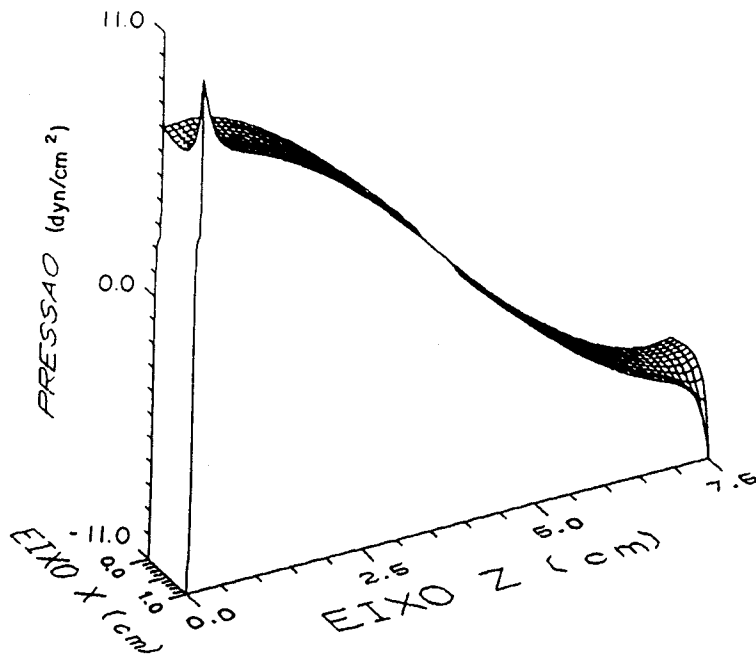


(a) Fase β

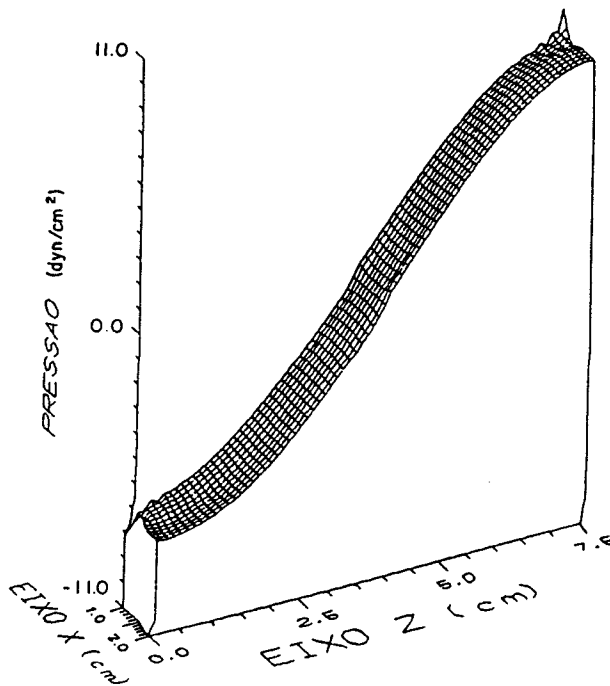


(b) Fase α

Figura 5.7: Componente logitudinal da velocidade (a) na fase β (solvente puro) e (b) na fase α (solução), em $t = 37.5$ s.



(a) Fase β



(b) Fase α

Figura 5.8: Componente p_C da pressão, como definida na equação 4.5, (a) na fase β (solvente puro) e (b) para fase α (solução), em $t = 37.5$ s.

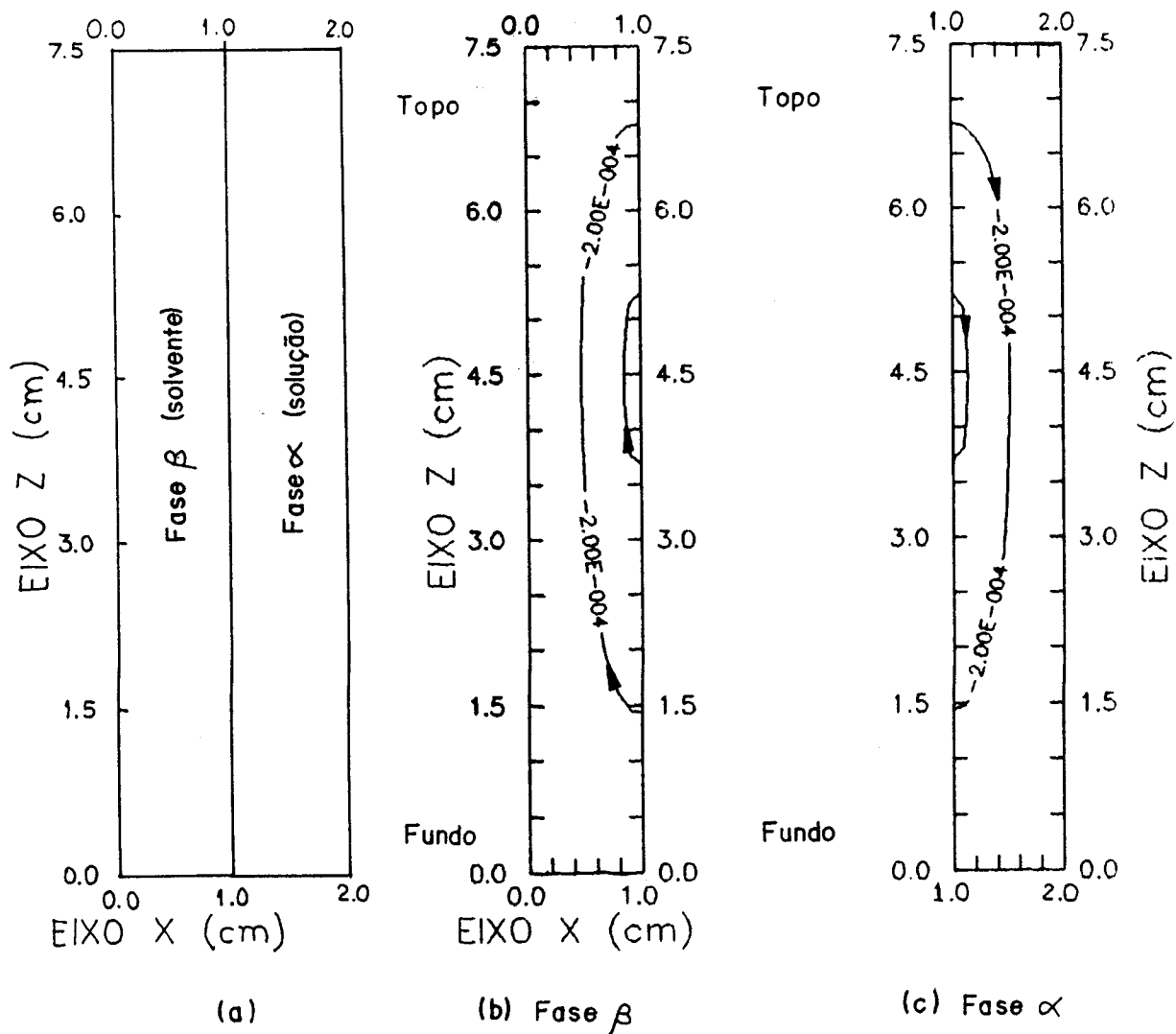
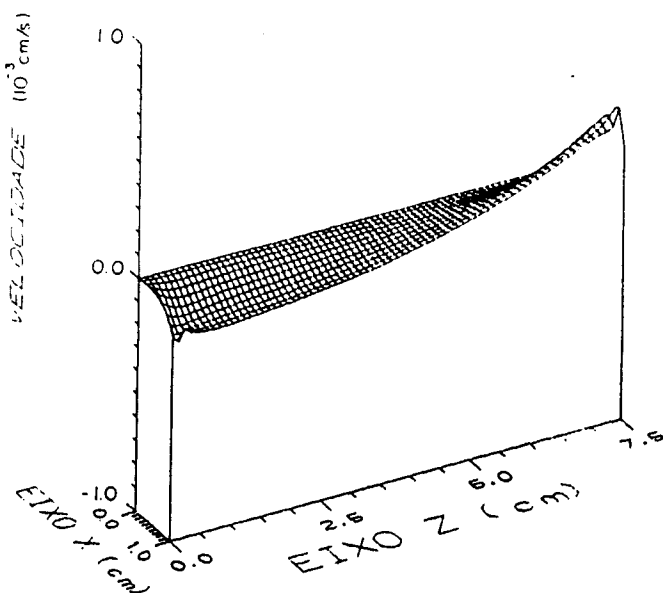
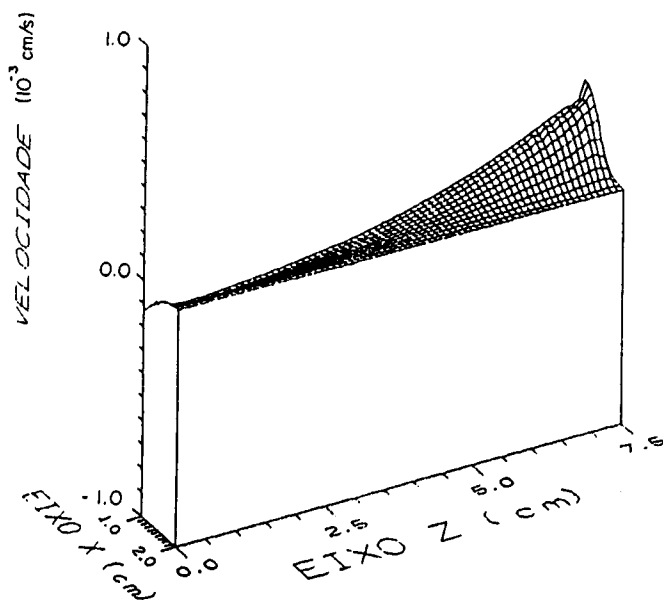


Figura 5.9: (a) Esquema da cela de osmossedimentação. (b) Linhas de corrente – que fornecem a velocidade tangente em cada ponto – na fase β (solvente puro) e (c) linhas de corrente na fase α (solução), em $t = 112.5s$.

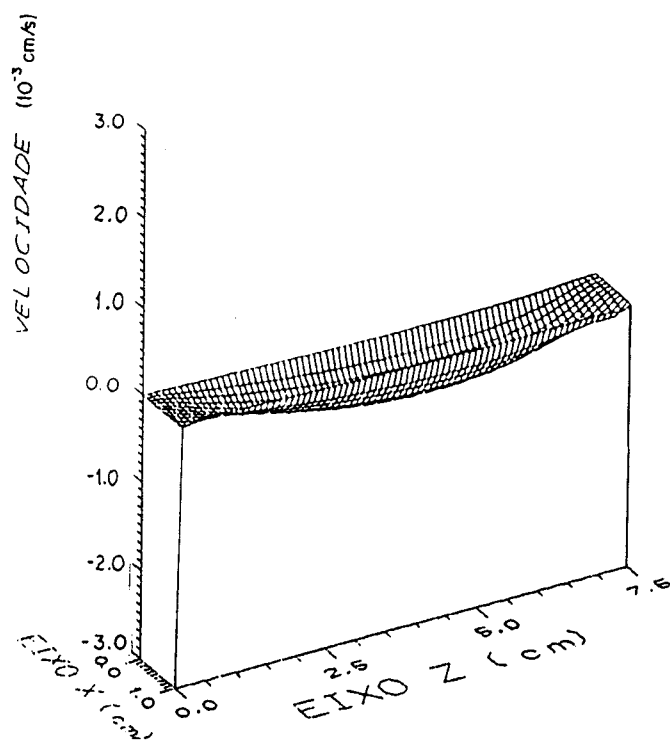


(a) Fase β

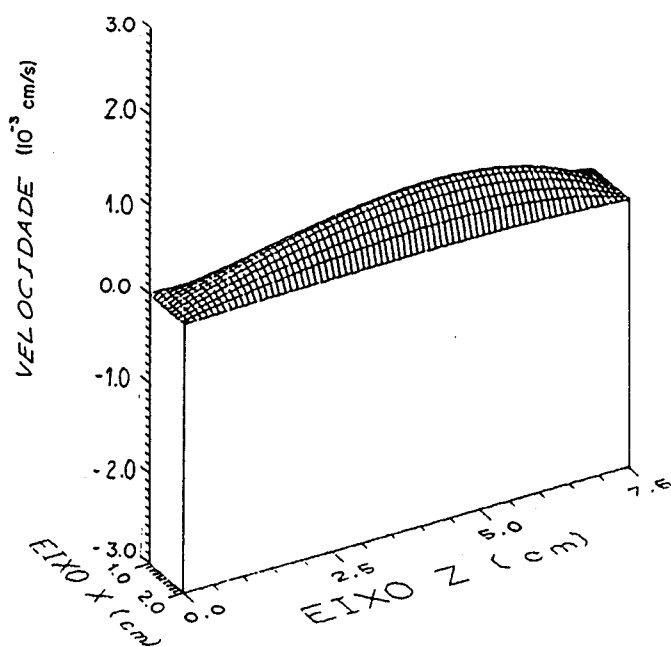


(b) Fase α

Figura 5.10: Componente transversal da velocidade (a) na fase β (solvente puro) e (b) na fase α (solução), em $t = 112.5$ s.

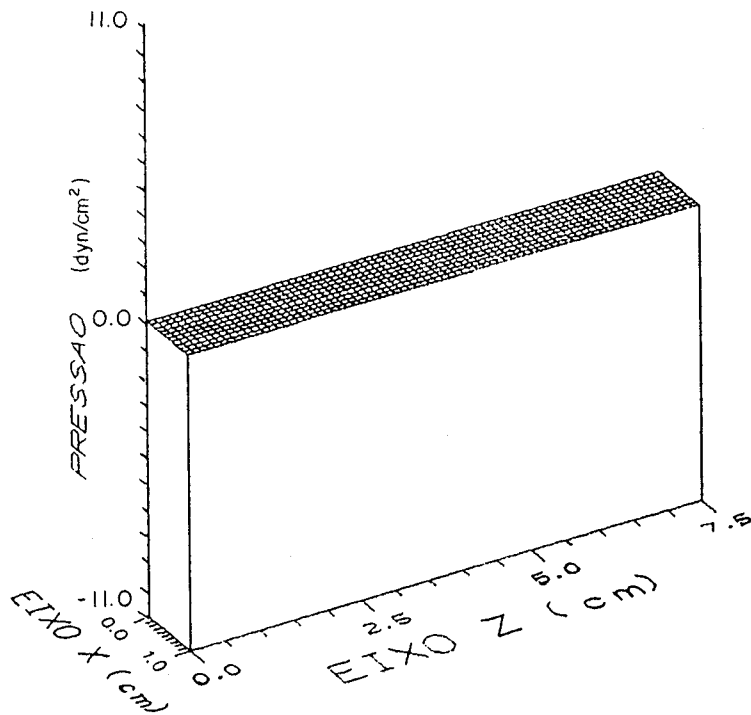


(a) Fase β

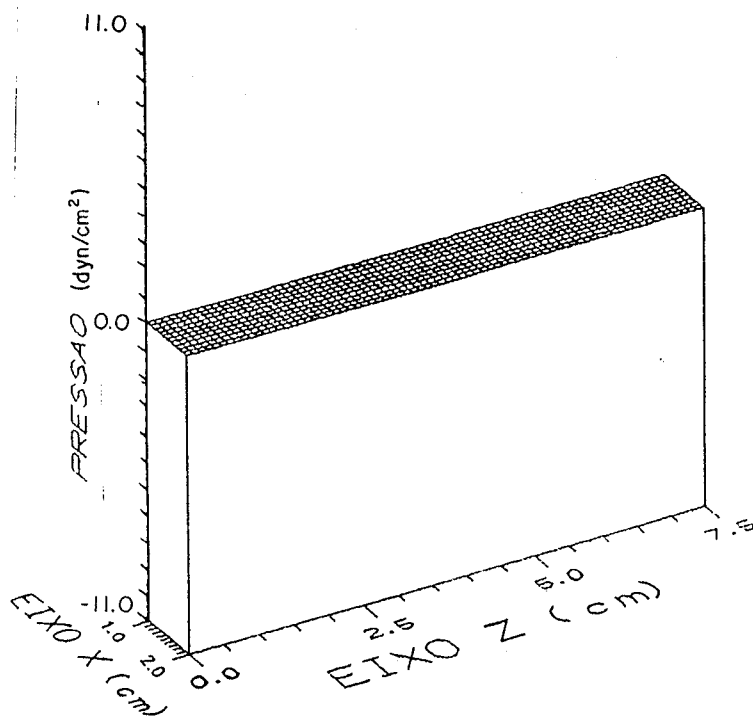


(b) Fase α

Figura 5.11: Componente longitudinal da velocidade (a) na fase β (solvente puro) e (b) na fase α (solução), em $t = 112.5$ s.



(a) Fase β



(b) Fase α

Figura 5.12: Componente p_C da pressão, como definida na equação 4.5, (a) na fase β (solvente puro) e (b) para fase α (solução), em $t = 112.5$ s.

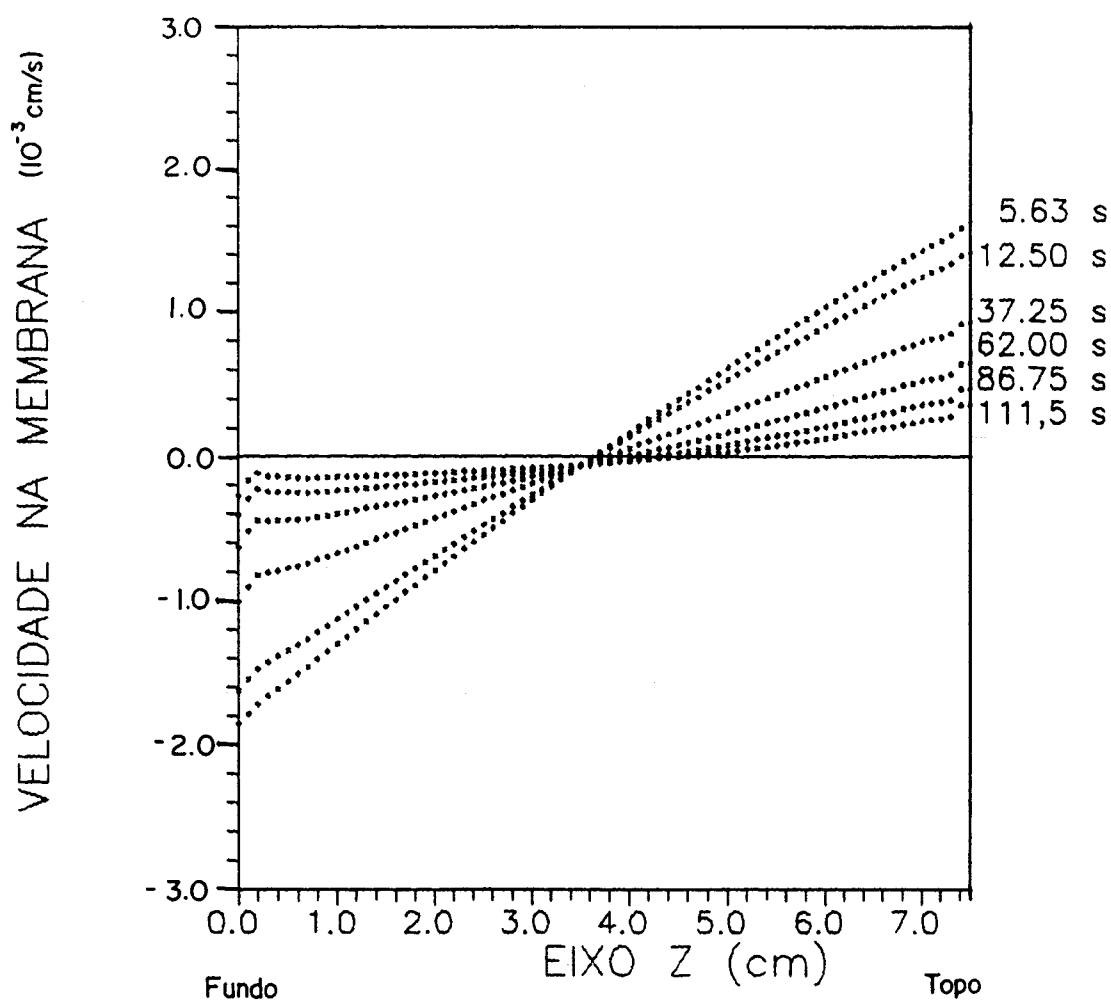
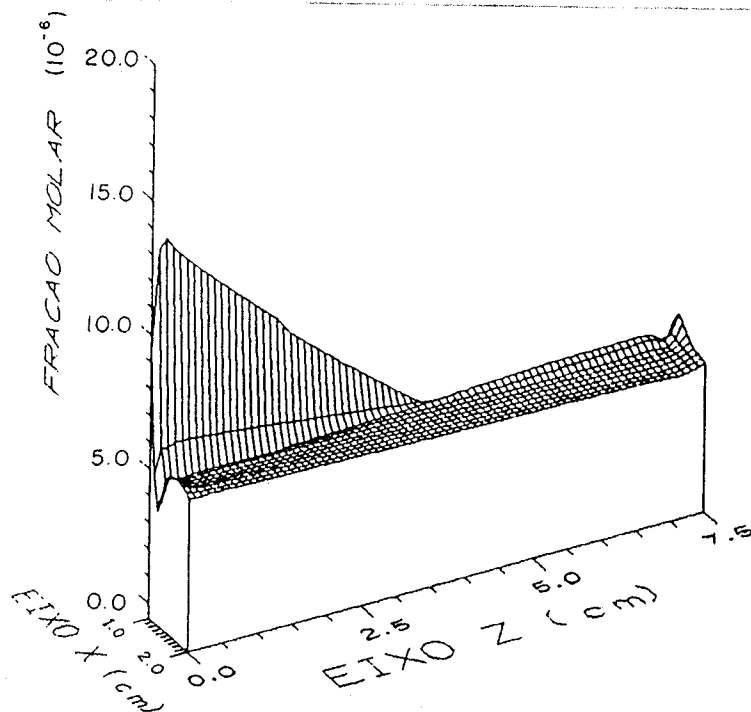
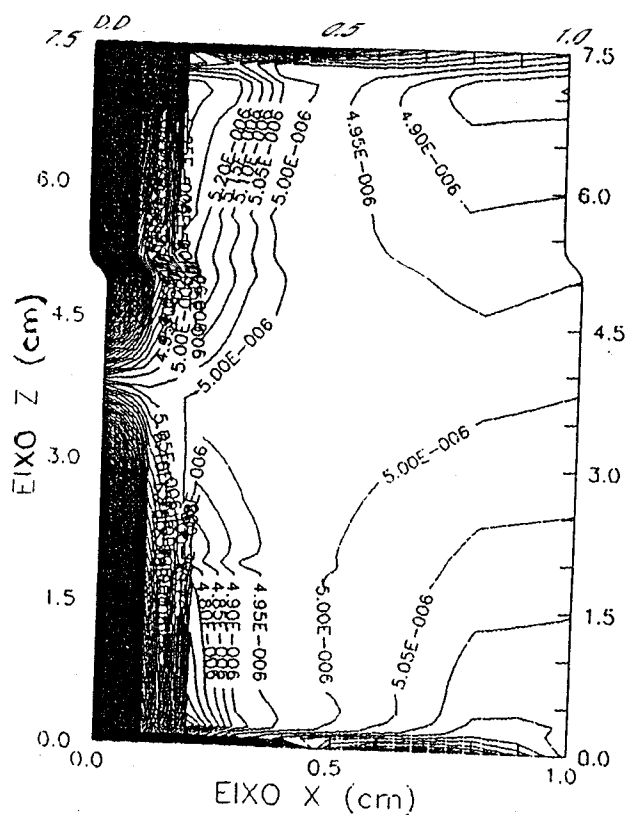


Figura 5.13: Perfil da componente transversal da velocidade na fase α , junto à membrana, em diferentes instantes. Na membrana, a componente longitudinal da velocidade é nula. Valores negativos de velocidade indicam solvente penetrando a membrana.



(a)



(b)

Figura 5.15: (a) Perfil da fração molar de soluto e (b) linhas equimolares de soluto, em $t = 112.5$ s. As figuras indicam apenas a fase α (solução), pois não há soluto na fase β .

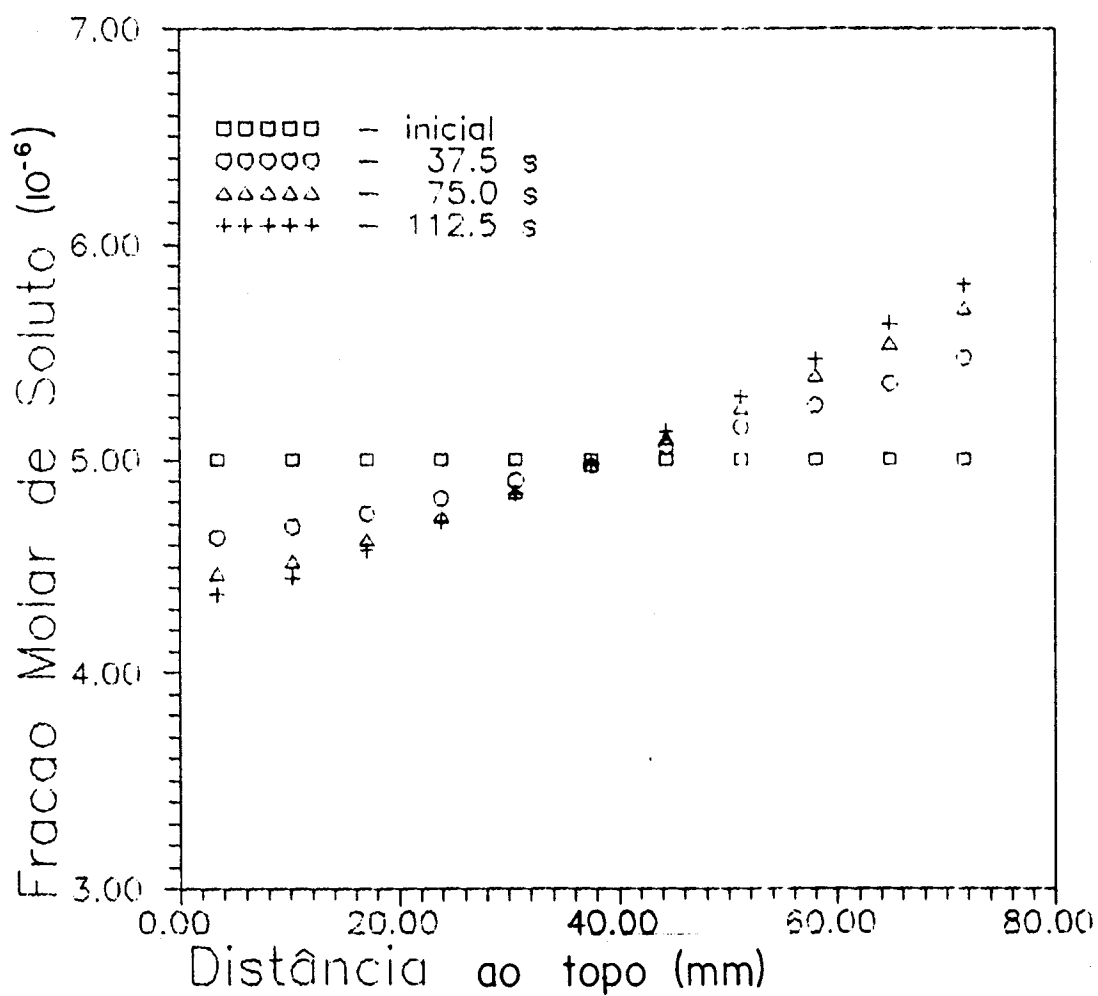


Figura 5.16: Fração molar média do soluto como função da distância ao topo da cela, para vários instantes.

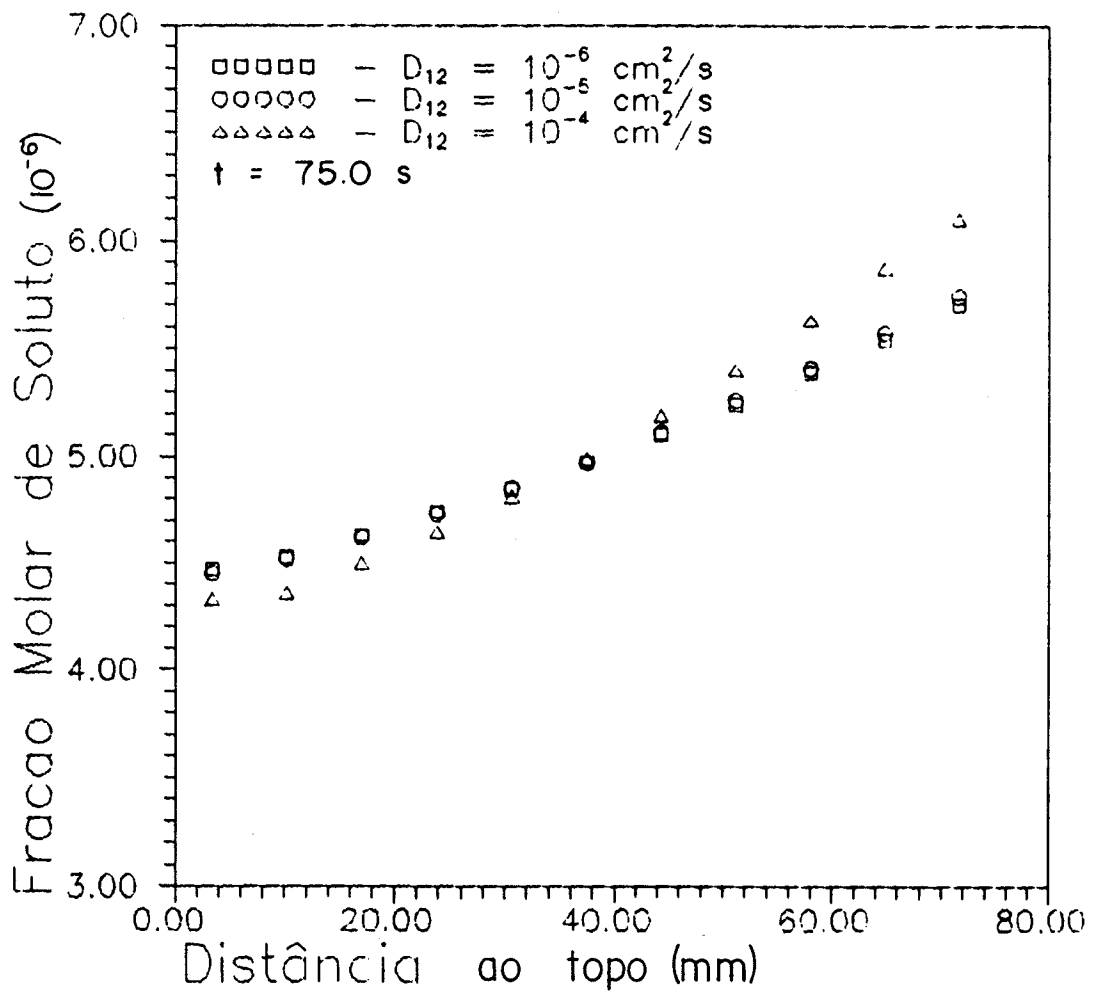


Figura 5.17: Fração molar média do soluto como função da distância ao topo da cela, para três valores do coeficiente de difusão.

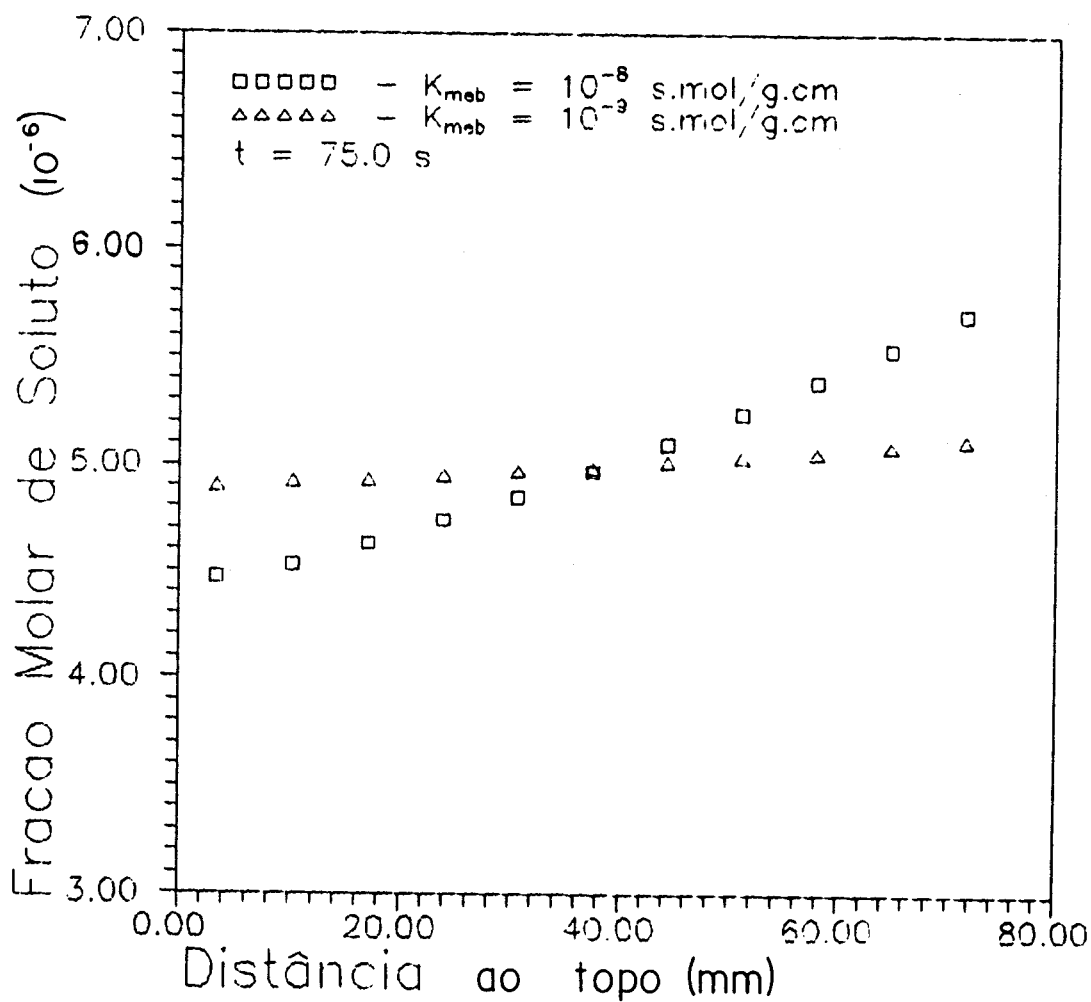


Figura 5.18: Fração molar média do soluto como função da distância ao topo da cela, para dois valores da permeabilidade da membrana.

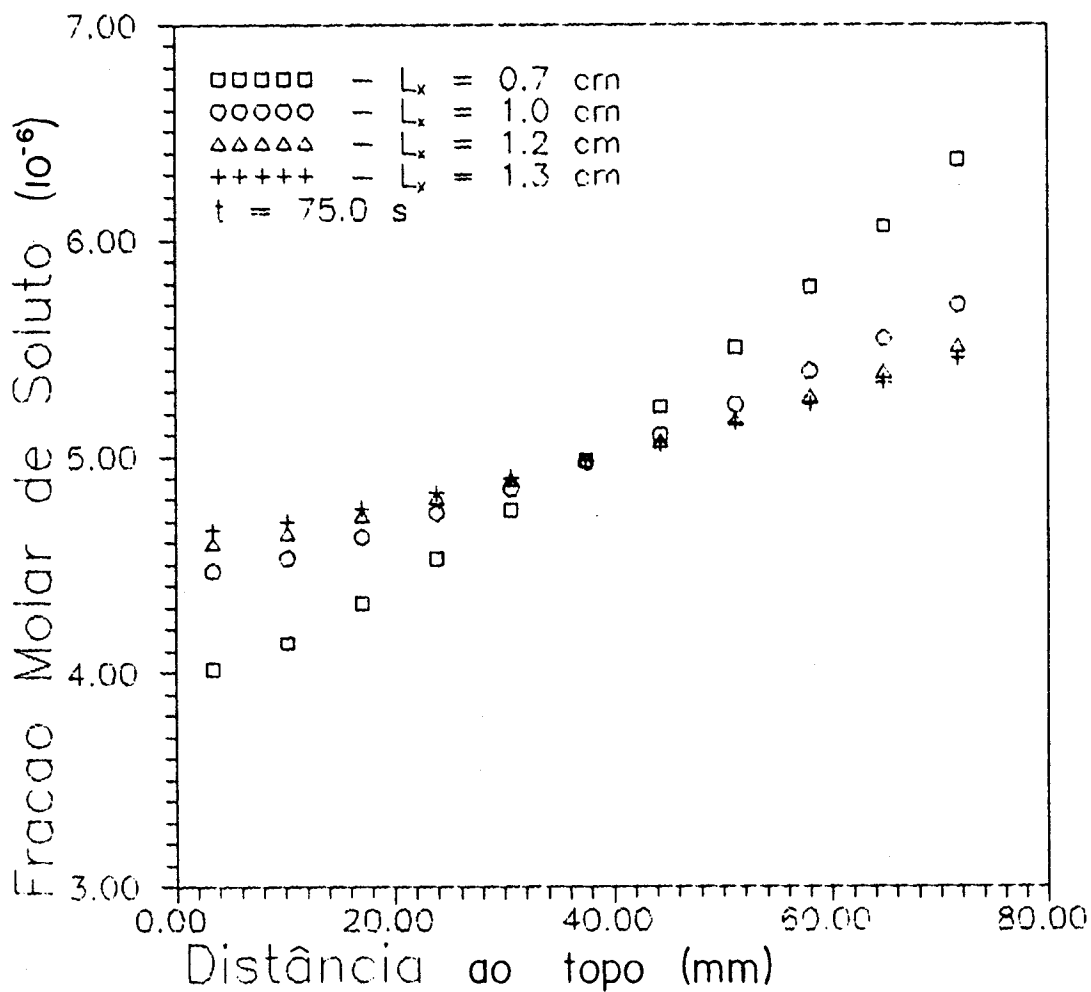


Figura 5.19: Fração molar média do soluto como função da distância ao topo da cela, para várias larguras da cela de diálise.

Capítulo 6

CONCLUSÃO

Os objetivos propostos foram atingidos:

1. equacionamos a osmossedimentação, apresentando as equações de transporte de massa e momento, e as condições iniciais e de contorno, bem como a origem e a ordem de grandeza dos termos das equações;
2. resolvemos numericamente as equações, obtendo o comportamento hidrodinâmico do sistema e verificando a influência de parâmetros característicos, tais como coeficiente de difusão, a permeabilidade da membrana e a largura da cela, na velocidade de sedimentação.

Existe ainda grande quantidade de trabalho que pode ser feito a partir do que já foi alcançado. Podemos propor:

1. expandir os limites dos parâmetros variados;
2. variar outros parâmetros, tais como: raio e velocidade de centrifugação, volume molar das substâncias envolvidas, densidade inicial da solução etc;
3. introduzir o termo de Boussiesq na equação de Navier-Stokes e estudar alternativas para a condição de contorno da velocidade na membrana que viabilizem o escorregamento do material aí acumulado.

Uma vez dominado o problema básico, pode-se tratar do problema mais geral da osmossedimentação de misturas com mais de dois componentes e da osmossedimentação em gradientes de densidade.

Apêndice A

MÉTODOS DE SEPARAÇÃO

Existem muitas maneiras de se classificar os diversos métodos de sedimentação utilizados em ciência e tecnologia. Talvez o que haja de comum entre estas classificações é o fato de não serem a palavra definitiva sobre o assunto, quer porque a constante evolução dos métodos e técnicas obriga à freqüente revisão, quer porque quando se faz uma classificação tem-se em vista salientar um ou outro aspecto de um método, ou conjunto de métodos, em relação a outros [1].

A seguir apresentamos a classificação segundo três enfoques distintos, com o intuito de, por contraste, esclarecer algumas diferenças e salientar certas semelhanças. Às classificações das tabelas 1 e 2 acrescentamos a osmossedimentação.

Fase Inicial	Segunda Fase		
	Gás (Vapor)	Líquido	Sólido
Gás	Difusão Termica	Cromatografia Gás-Líquido	Cromatografia Gás-Sólido
Líquido	Destilação	Cromatografia Líquido-Líquido	Cromatografia Líquido-Sólido
		Extração Líquido-Líquido	Precipitação
		Diálise	Eletrodeposição
		Ultrafiltração	Cristalização
		OSMOSEDIMENTAÇÃO	Zone Electrophoresis
Sólido	Sublimação	Zone Refining Leaching	

Tabela .1: Classificação dos métodos de separação quanto ao tipo de fase inicial e final [1].

Mecânico	Físico	Químico
Exclusão (Tamanho): Diálise Cromatografia de exclusão Filtração e ultrafiltração	Partição: Cromatografia gás-líquido líquido-líquido gás-sólido líquido-sólido Extração líquido-líquido Zone eletroforese	Mudança de Estado: Precipitação Eletrodeposição
OSMOSEDIMENTAÇÃO		
Centrifugação	Mudança de Estado: Destilação Sublimação Cristalização Zone Refining	Ion exchange

Tabela .2: Classificação dos métodos de separação quanto ao tipo de processo [1].

Processo	Tamanho dos Poros (Å)
Osmose Reversa	1 – 10
Ultracentrifugação	10 – 1000
Microfiltração	1000 – 10000

Tabela .3: Classificação dos métodos que utilizam membranas quanto ao tamanho da menor partícula ou molécula retida [7].

Apêndice B

NOTAÇÃO TENSORIAL

O intuito deste apêndice não é fazer uma listagem exaustiva da notação tensorial, mas tão somente apresentar algumas das relações pouco freqüentes empregadas no texto.

$$(\overline{v\overline{v}})_{ij} = v_i v_j \quad (.1)$$

$$(\nabla \overline{\overline{P}})_i = \sum_{k=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_k} P_{ik} \quad (.2)$$

$$(\overline{\overline{P}} : \nabla \overline{v}) = \sum_{i,k=1}^3 P_{ik} \frac{\partial v_i}{\partial x_k} \quad (.3)$$

$$(\overline{\overline{P}} \cdot \overline{v})_i = \sum_{k=1}^3 T_{ik} v_k \quad (.4)$$

Apêndice C

REFERENCIAIS E FLUXOS

O referencial em relação ao qual se medem os fluxos termodinâmicos foi durante muito tempo fonte de grande controvérsia. Em parte, isto foi consequência da abordagem inicial que os fenômenos de transportes receberam: uma abordagem *cinética*. O quadro geral só ficou claro com o desenvolvimento da *termodinâmica de não-equilíbrio* [20].

Discutiremos, a seguir, as relações entre alguns dos referenciais usualmente empregados na termodinâmica de não-equilíbrio e sua influência sobre as equações e os coeficientes fenomenológicos lineares. Estas relações são úteis, pois do ponto de vista experimental é conveniente empregar um referencial fixo no recipiente que contém o sistema, enquanto que as equações da termodinâmica de não-equilíbrio são, em geral, escritas no referencial do centro de massa.

Consideremos uma mistura de $q + 1$ componentes num recipiente denominado doravante de *cela*.

O fluxo de massa do componente k , em relação à cela, é dado por:

$$(\bar{J}_k)_c = \rho_k (\bar{v}_k)_c \quad (.5)$$

onde ρ_k é a densidade do componente k na mistura; $(\bar{v}_k)_c$ é a velocidade do componente k em relação à cela; $k = 0$ designa o solvente e $k = 1, 2, \dots, q$ designa os solutos.

Definamos também os fluxos em relação a outros referenciais, denominados genericamente por R :

$$(\bar{J}_k)_R = \rho_k [(\bar{v}_k)_c - (\bar{v})_R] \quad (.6)$$

que satisfazem à relação:

$$\sum_{k=0}^q (a_k)_R (\bar{J}_k)_R = 0 \quad (.7)$$

onde $(a_k)_R$ são fatores de ponderação característicos de um dado referencial R e $(\bar{v})_R$ é a velocidade deste referencial em relação à cela.

A equação anterior mostra que os fluxos nos referenciais R não formam um conjunto linearmente independente, o que, como citamos no capítulo 2 e veremos em mais detalhes agora, tem importantes consequências sobre os coeficientes fenomenológicos.

Nas condições .6 e .7, a velocidade de um dado referencial R em relação à cela pode ser expressa em termos das velocidades dos componentes no referencial da cela por:

$$(\bar{v})_R = \frac{\sum_{k=0}^q \rho_k(a_k)_R(\bar{v}_k)_c}{\sum_{k=0}^q \rho_k(a_k)_R} \quad (.8)$$

Temos os seguintes casos de interesse:

- referencial do solvente, $R = sol$

$$(a_0)_{sol} = 1 \quad e \quad (a_k)_{sol} = 0, \quad k = 1, 2, \dots, q \quad (.9)$$

e, da eq. .7 temos:

$$(\bar{J}_0)_{sol} = 0 \quad (.10)$$

- referencial do centro de massa, $R = cm$

$$(a_k)_{cm} = 1, \quad k = 0, 1, 2, \dots, q \quad (.11)$$

e, da eq. .7 temos:

$$\sum_{k=0}^q (\bar{J}_k)_{cm} = 0 \quad (.12)$$

- referencial do centro de volume, $R = vol$

$$(a_k)_{vol} = \bar{\vartheta}_k, \quad k = 0, 1, 2, \dots, q \quad (.13)$$

onde $\bar{\vartheta}_k$ é o volume parcial específico. Da eq. .7 temos:

$$\sum_{k=0}^q \bar{\vartheta}_k (\bar{J}_k)_{vol} = 0 \quad (.14)$$

Os fluxos definidos pelas eq. .6 e .7, embora importantes para a descrição em termos da termodinâmica de não-equilíbrio, geralmente não são conhecidos. Os métodos experimentais costumam levar a $(\bar{J}_k)_c$ [20].

Como vimos no capítulo 2, a produção de entropia pode ser escrita como a soma de $q + 1$ produtos de fluxos termodinâmicos generalizados pelas forças conjugadas, eq. 2.18:

$$\sigma = \sum_{k=0}^q X_k \cdot J_k \quad (.15)$$

e para pequenos desvios do equilíbrio, pode-se considerar a seguinte dependência linear entre os fluxos e as forças, eq. 2.24:

$$J_i = \sum_{k=0}^q L_{ik} X_k \quad (.16)$$

com estes coeficientes satisfazendo o princípio de Curie e as relações de Onsager.

Agora, admitamos que os fluxos estão expressos em algum referencial do tipo R , o que em geral é o caso. Se substituirmos a equação que relaciona os fluxos neste determinado referencial, eq. .7, a equação para a produção de entropia, eq. .15, fica dada por:

$$\sigma = \sum_{k=0}^q X_k \cdot J_k = \sum_{k=0}^{q-1} J_k \left[X_k - \frac{(a_k)_R}{(a_q)_R} X_q \right] \quad (.17)$$

e com este novo conjunto de q forças independentes, as equações fenomenológicas ficam:

$$(J_i)_R = \sum_{k=0}^{q-1} (l_{ik})_R \left[X_k - \frac{(a_k)_R}{(a_q)_R} X_q \right] \quad (.18)$$

onde os l_{ik} estão sujeitos às relações de Onsager:

$$(l_{ik})_R = (l_{ki})_R \quad (.19)$$

A matriz L_{ik} definida pela eq. .16, além de estar submetida às relações de Onsager, fica submetida a vínculos adicionais da forma [20]:

$$\sum_{j=0}^q (a_j)_R L_{ji} = 0 \quad (.20)$$

como já havíamos mencionado no capítulo 2, eq. 2.32.

Apêndice D

A CONDIÇÃO DE CONTORNO NO TOPO

Um aspecto do modelo que merece certa discussão é o da imposição da condição de contorno para a velocidade no topo da cela de osmossedimentação (eq. 3.25, capítulo 3), que corresponde a se manter fechado o topo da cela. Esta hipótese simplificadora, aliada à hipótese de membrana indeformável, tem como consequência o aparecimento de uma diferença de pressão entre os dois lados da membrana para se manter nulo fluxo total de solvente de um compartimento para o outro. Do ponto de vista experimental, a tentativa de se manter fechado o topo da cela levaria à deformação da membrana. Por outro lado, o não fechamento da superfície superior permite um fluxo líquido não nulo de uma fase para a outra, cujo sentido depende das condições iniciais. Provavelmente, o que ocorre na prática, é uma mistura de ambos os efeitos: um desnível entre as colunas e, mesmo sem o fechamento do topo da cela, uma certa deformação da membrana semipermeável.

Para termos uma idéia da viabilidade da hipótese de topo fechado e membrana indeformável, calculamos o desnível entre as colunas (figura 3.1) que produziria uma diferença de pressão hidrostática idêntica à diferença de pressão necessária, em nosso modelo, ao balanceamento do fluxo de solvente.

Conforme indica a figura .1, o desnível estimado é inferior a $50\ \mu m$, um valor compatível com o desnível esperado para o sistema em equilíbrio, sob centrifugação, cujo valor teórico é dado pela equação 3.15, e o valor experimental na tabela 5.1.

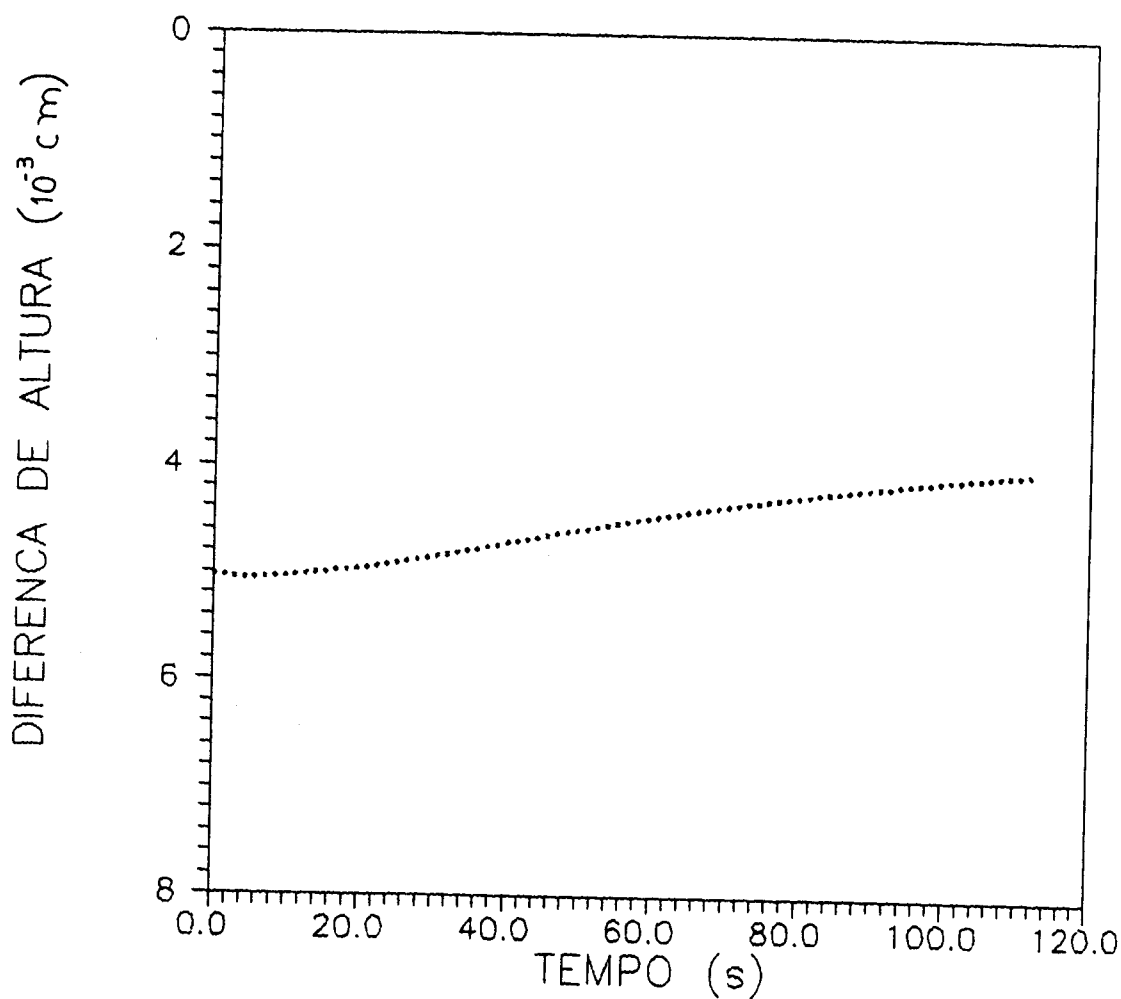


Figura .1: Evolução temporal da diferença de altura entre as fases (v. figura 3.1) capaz de prover a diferença de pressão necessária ao balanceamento de fluxo de solvente através da membrana. Os valores negativos indicam que a coluna de solução é mais baixa.

Bibliografia

- [1] J. M. MILLER. *Separation Methods in Chemical Analysis*. John Wiley & Sons, New York, (1975).
- [2] S. P. NUNES. *Membranas Assimétricas de Acetato de Celulose para Osmosedimentação e Ultrafiltração*. Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química, (1983).
- [3] H. E. PODALL. *Recent Developments in Separation Science – Reverse Osmosis*. vol.II, Editado por Norman N. Li, C.R.C. Press, Cleveland, (1975).
- [4] F. GALEMBECK and M. C. P. COSTA. The osmosedimentation effect: its application to chemical and biochemical separation. *Brazilian J.Med.Biol.Res.*, **20**:297–312, (1987).
- [5] F. GALEMBECK and I. JOEKES. Osmosedimentation equilibrium under gravity: average molecular weights and second virial coefficient of aqueous silver sols. *J.Colloid Interface Sci.*, **104**:311–317, (1985).
- [6] F. GALEMBECK, I. JOEKES, and E. A. PINHEIRO. Approach to sedimentation equilibrium. a comparison between osmotically coupled and uncoupled systems, based on free-energy dissipation rates. *An.Acad.Brasil.Ciênc.*, **53**:25–28, (1981).
- [7] F. GALEMBECK and S. P. NUNES. Osmosedimentation: a study using the linear approximation of non-equilibrium thermodynamics. *J.Non-Equilib.Thermodyn.*, **12**:205–212, (1987).
- [8] F. GALEMBECK and S. P. NUNES. Percoll and ficoll self-generated density gradients by low-speed osmocentrifugation. *Anal.Biochem.*, **146**:48–51, (1985).
- [9] F. GALEMBECK and S. P. NUNES. Preparation and characterization of cellulose acetate membranes for osmosedimentation. *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*, **21**:49–55, (1983).

- [10] F. GALEMBECK, A. T. N. PIRES, and S. P. NUNES. Osmossedimentation: approach to sedimentation equilibrium under gravity. *J. Colloid Interface Sci.*, **98**:489–493, (1984).
- [11] F. GALEMBECK, P. R. ROBILOTTA, E. A. PINHEIRO, I. JOEKES, and N. BERNARDES. Rapid sedimentation under gravity. basic theory and experimental demonstration. *J. Phys. Chem.*, **84**:112–115, (1980).
- [12] F. GALEMBECK, J. F. RODRIGUES, P. R. ROBILOTTA, E. A. PINHEIRO, I. JOEKES, and N. BERNARDES. Transport in osmotically-coupled colloidal systems. *An. Acad. Brasil. Ciênc.*, **51**:173–174, (1979).
- [13] I. JOEKES. *Equilíbrio de Osmossedimentação Sob Gravidade: Polidispersões Aquosas de Prata*. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química, (1983).
- [14] S. P. NUNES. *Osmocentrifugação e Ultrafiltração Centrífuga*. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química, (1985).
- [15] A. T. N. PIRES. *Osmossedimentação : Aplicação Analítica e Preparativa a Soluções Macromoleculares*. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química, (1984).
- [16] S. R. de GROOT and P. MAZUR. *Non-equilibrium Thermodynamics*. North-Holland, Amsterdam, (1969).
- [17] H. J. KREUZER. *Nonequilibrium Thermodynamics and its Statistical Foundations*. Clarendon, Oxford, (1984).
- [18] B. H. LAVENDA. *Thermodynamics of Irreversible Processes*. MacMillan LTD, London, (1978).
- [19] A. KATCHLSKY and CURAAN P. F. *Non-equilibrium Thermodynamics in Biophysics*. Harvard University Press, Boston, (1965).
- [20] H. FUJITA. *Mathematical Theory of Sedimentation Analysis*. Academic, London, (1962).
- [21] H. FUJITA, J. W. WILLIAMS, KENSAL E. VAN HOLDE, and R. L. BALDWIN. The theory of sedimentation analysis. *Chem. Rev.*, **58**:715–807, (1958).
- [22] E. A. GUGGENHEIM. *Thermodynamics – an advanced treatment for chemists and physicist*. North-Holland, Amsterdam, (1967).

- [23] K. E. Van Holde. *Bioquímica Física*. Edgard Blücher, São Paulo, (1975).
- [24] M. MASON and W. WEAVER. The settling of small particles in a fluid. *Phys.Rev.*, **23**:412–426, (1924).
- [25] W. WEAVER. The duration of transient state in the settling of small particles. *Phys.Rev.*, **27**:499–503, (1926).
- [26] R. B. BIRD, W. E. STEWART, and E. N. LIGHTFOOT. *Fenómenos de Transportes*. Editorial Reverté, SA, Barcelona, (1978).
- [27] ROGER PEYRET and THOMAS D. TAYLOR. *Computational Methods for Fluid Flow*. Spring-Verlag Inc, New York, (1983).
- [28] JOHN M. McCORMICK and MARIO G. SALVADORI. *Numerical Methods in Fortran*. Prentice-Hall, New Jersey, (1964).
- [29] WILLIAM E. BOYCE and RICHARD C. DIPRIMA. *Equações Diferenciais Elementares e Problema de Valores de Contorno*. Guanabara Dois, Rio de Janeiro, (1979).
- [30] WILLIAM F. AMES. *Nonlinear Ordinary Differential Equations in Transport Processes*. Academic, New York, (1968).
- [31] WILLIAM F. AMES. *Numerical Methods for Partial Differential Equations*. Nelson and Sons, London, (1969).
- [32] WILLIAM F. AMES. *Nonlinear Partial Differential Equations in Engineering*. Academic, New York, (1972).
- [33] O. LEVENSPIEL and N. NEVERS. The osmotic pump. *Science*, **183**:157–160, (1974).
- [34] I. PRIGOGINE. *Thermodynamics of Irreversible Processes*. John Willey & Sons, (1967).